



Valorisation des laitiers issus de l'élaboration d'aciers inoxydables dans le béton

Obafèmi Gildas Franck Adegoloye

► To cite this version:

Obafèmi Gildas Franck Adegoloye. Valorisation des laitiers issus de l'élaboration d'aciers inoxydables dans le béton. Génie civil. Université de Cergy Pontoise, 2014. Français. NNT : 2014CERG0719 . tel-01158416

HAL Id: tel-01158416

<https://theses.hal.science/tel-01158416>

Submitted on 1 Jun 2015

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THESE DE DOCTORAT

Présentée pour l'obtention du grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE CERGY-PONTOISE

Spécialité : Génie Civil

Par

Obafèmi Gildas F. ADEGOLOYE

Sujet de la thèse :

Valorisation des laitiers issus de l'élaboration d'aciers inoxydables comme granulats dans le béton

Soutenue le 19 Septembre 2014

Devant le jury composé de :

Mme Ginette ARLIGUIE	Professeur à l'INSA Toulouse	Examineur
Mme Anne-Lise BEAUCOUR	Maître de conférences à l'Université de Cergy-Pontoise	Co-encadrant
M. Dominique FERRIERE	Directeur Business Development à UGITECH	Examineur
M. André LECOMTE	Professeur à l'Université de Lorraine	Rapporteur
M. Albert NOUMOWE	Professeur à l'Université de Cergy-Pontoise	Directeur de thèse
Mme Sophie ORTOLA	Maître de conférences à l'Université de Cergy-Pontoise	Co-encadrant
M. Sébastien REMOND	Professeur à l'Ecole des mines de Douai	Rapporteur

Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier chaleureusement les membres du jury, principalement Madame Ginette Arliquie qui a accepté d'en être la présidente. Mes remerciements s'adressent également à Messieurs André Lecomte et Sébastien Rémond qui ont eu la lourde tâche d'effectuer un rapport sur ce travail, sans oublier Monsieur Dominique Ferrière pour son travail d'examineur et ses précieux avis. Je leur exprime ici toute ma gratitude.

Mes remerciements vont également à la société Ugitech S.A pour son soutien financier et sa collaboration scientifique dans le cadre de ce travail

Je tiens également à remercier Monsieur Albert Nkoumoué, mon directeur de thèse, pour ses conseils tout au long de ces années de recherche, son soutien et la confiance à mon égard.

Je voudrais également remercier Mesdames Anne-Lise Beauccour et Sophie Ortola qui m'ont encadré dans ce travail. Ce fut un grand plaisir de pouvoir échanger avec elles. Leurs conseils ont été très enrichissants. Je les remercie de l'intérêt qu'elles ont porté à ce travail.

Mes remerciements s'adressent de même à tous les doctorants, au personnel du Laboratoire de Mécanique et Matériaux de Génie Civil et à tout le corps enseignant du département de génie civil de l'Université de Cergy-Pontoise.

Je ne saurai terminer sans remercier mes parents, mes frères et sœurs qui n'ont cessé de me soutenir et de m'encourager. Je leur dédie ce mémoire.

Résumé

Le laitier EAF inox et le laitier AOD sont les deux principaux laitiers issus de l'élaboration des aciers inoxydables. Aujourd'hui ces laitiers ne sont valorisés qu'en construction routière. Cette utilisation ne permet pas d'assurer une valorisation complète et pérenne de ces laitiers dont une part reste stockée. Compte tenu des propriétés physiques des laitiers EAF inox et AOD solidifié par stabilisation, leur utilisation comme granulats dans le béton peut être très intéressante. L'objectif de cette thèse est d'étudier la faisabilité de cette voie de valorisation. Ces travaux sont réalisés en deux parties.

Premièrement, les propriétés physico-chimiques et mécaniques des granulats de laitiers EAF inox et AOD stabilisé sont déterminées. La composition minéralogique complète de ces granulats de laitiers issus de l'élaboration d'aciers inoxydables est aussi analysée afin de rechercher la présence éventuelle de minéraux instables et incompatibles à leur utilisation dans le béton. Compte tenu de la fluorescence sous rayons ultra-violet (UV) des laitiers, une nouvelle approche qui associe les UV et les analyses minéralogiques courantes (DRX, MEB, EDS) est développée dans cette étude. Cette étape de caractérisation des granulats de laitiers étudiés fait de ce mémoire de thèse le premier rapport sur la caractérisation physique, chimique et minéralogique des granulats de laitier AOD stabilisé. La deuxième partie de ce travail consiste à réaliser des bétons en substituant, dans des proportions variées, les granulats naturels silico-calcaires de bétons de référence par des granulats de laitiers EAF inox et AOD stabilisé. Les propriétés physiques et mécaniques de ces bétons à matrices ordinaire et à hautes performances sont évaluées. Une étude de durabilité de ces bétons est aussi effectuée grâce au suivi des propriétés mécaniques des bétons sur 365 jours, à l'analyse d'indicateurs de durabilité et à la réalisation d'essais de gonflement. Les résultats montrent des propriétés adaptées à une utilisation structurelle, avec une légère amélioration des caractéristiques mécaniques et des propriétés de durabilité acceptables pour les bétons de granulats de laitiers EAF inox et AOD stabilisé. Enfin, des observations MEB sont menées sur les échantillons de béton âgés de 365 jours pour observer et analyser le réseau de fissures à l'interface granulat – matrice cimentaire.

Mots clés : laitier d'aciérie inox, laitier EAF inox, laitier AOD, granulats, béton, propriétés mécaniques, gonflement.

Abstract

Electric Arc Furnace (EAF) slag and Argon Oxygen Decarburisation (AOD) slag are the two principal slags resulting from stainless steel manufacture. Unlike blast furnace slag, a significant part of these steel slags is not valued and has to be treated as waste. Stainless steel slags are nowadays only used as aggregates in road construction and their future valorisation in concrete for building could be very interesting. To our knowledge, that possibility has not yet been studied and published in the literature. This work aims to study the possibility of using slags from stainless steel process as aggregates in concrete. Moreover, this is the first report on mineral composition and physical properties of stabilised AOD slags arising from stainless steel process.

In this study, physicochemical and mechanical properties of EAF slag and stabilised AOD slag aggregates are firstly determined. Mineralogical composition of these stainless steel slag aggregates is also analysed to verify if they contain mineral phases likely to induce expansion reactions. An original method using short and long UV lights is developed to analyse the mineralogical composition of slag. Secondly, the natural aggregates of reference concretes are substituted, in different proportions, by stainless steel slag aggregates and several physical and mechanical properties are measured on concrete samples. The evolution of concrete mechanical properties has been followed over the time up to 365 days. Similarly, durability tests and expansion experiments are made on concrete samples to study the impact of EAF and AOD slag aggregates. SEM observations of crack network at the paste-aggregate interface and in concrete samples were carried out. The results show adequate structural properties, with a slight improvement of the mechanical properties for concretes made of stainless steel slag aggregates. The durability and expansion characteristics of these concretes are sufficient for construction use.

Keywords: stainless steel slag, EAF slag, AOD slag, concrete, coarse aggregates, mechanical properties, expansion

Table de matières

Liste des figures	13
Liste des tableaux	17
Introduction générale	19
Chapitre I : Recherches bibliographiques	23
1- Différents types de laitiers sidérurgiques	29
1-1- Les laitiers de haut-fourneau	31
1-2- Le laitier d'aciérie de convertisseur	34
1-3- Les laitiers d'aciérie électrique	36
1-3-1- Les laitiers d'élaboration d'aciers au carbone	37
1-3-2- Les laitiers d'élaboration d'aciers inoxydables	38
1-4- Récapitulatif des laitiers suivant leur filière de fabrication	41
2- Caractéristiques des granulats de laitiers issus de la filière électrique	43
2-1- Les granulats de laitier EAF carbone	43
2-1-1- Propriétés physiques	44
2-1-2- Composition chimique	44
2-1-3- Composition minéralogique	45
2-2- Les granulats de laitier EAF inox	47
2-2-1- Propriété physique	47
2-2-2- Composition chimique	47
2-2-3- Composition minéralogique	48
2-3- Les granulats de laitier AOD	49
2-3-1- Composition chimique	49
2-3-2- Composition minéralogique	50
3- Les bétons de granulats de laitiers issus de la filière électrique	52
3-1- Propriétés physiques	53
3-2- Propriétés mécaniques	55
3-2-1- Résistance à la compression	55
3-2-2- Résistance à la traction	57
3-2-3- Module d'élasticité et ténacité	57

3-3-	Durabilité des bétons de granulat de laitier.....	59
3-3-1-	Les indicateurs de durabilité.....	59
3-3-2-	Les essais de vieillissement accéléré	59
3-3-3-	Essai de gel et dégel.....	61
4-	Conclusion.....	62
Chapitre II : Granulats de laitiers EAF inox et AOD stabilisé : caractérisation et conformité pour une utilisation dans le béton		63
1-	Production des granulats de laitiers EAF inox et AOD stabilisé	69
1-1-	Les collectes.....	69
1-2-	Le refroidissement.....	71
1-3-	La maturation	72
1-4-	Le concassage et/ou le criblage.....	72
2-	Statut et valorisation des laitiers EAF inox et AOD.....	74
2-1-	Statuts.....	74
2-2-	Valorisation.....	74
3-	Propriétés géométriques, physiques et mécaniques des granulats de laitiers EAF inox et AOD stabilisé	76
3-1-	Forme et aspect	76
3-2-	Granulométrie	76
3-3-	Densité, coefficient d'absorption d'eau et porosité à l'eau.....	78
3-4-	Sensibilité aux cycles de gel - dégel des granulats de laitiers EAF inox et AOD stabilisé	80
3-5-	Résistance à la fragmentation des granulats de laitiers EAF inox et AOD stabilisé : Coefficient de Los Angeles des granulats.....	80
4-	Caractéristiques chimiques des granulats de laitiers EAF inox et AOD stabilisé.....	81
4-1-	Teneur en sels de chlorure solubles dans l'eau	82
4-2-	Teneur en soufre total	83
4-3-	Teneur en sulfates solubles dans l'acide	84
4-4-	Teneur en chaux libre.....	85
5-	Récapitulatif de l'étude de conformité des granulats de laitiers EAF inox et des granulats de laitier AOD stabilisé pour une utilisation dans le béton.....	86
6-	Conclusion.....	91

Chapitre III : Stabilité des granulats de laitier EAF inox et des granulats de laitier AOD stabilisé : étude minéralogique	91
1- Démarche de l'étude minéralogique	97
2- Composition chimique élémentaire	98
3- Analyse par diffractométrie de rayons X	99
3-1- Préparation des échantillons et démarche expérimentale	99
3-2- Résultats des analyses DRX.....	99
4- Répartition des granulats de laitier EAF inox et granulat de laitier AOD stabilisé suivant leur fluorescence sous lampes à rayons ultraviolets.....	102
5- Analyse par microscope électronique à balayage et par spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie	104
5-1- Préparation des échantillons pour observation.....	105
5-2- Interprétation des résultats des analyses MEB et EDS	106
5-2-1- Granulat de laitier EAF inox.....	107
5-2-2- Granulat de laitier AOD stabilisé	114
6- Discussion sur les phases minérales pouvant entraîner l'instabilité volumique des laitiers.....	117
7- Conclusion	118
 Chapitre IV : Bétons de granulats de laitiers EAF inox et AOD stabilisé : Formulations, caractérisation, durabilité et stabilité dimensionnelle	 119
1- Caractéristiques des matériaux et formulations des bétons.....	125
1-1- Caractéristiques des matériaux.....	125
1-1-1- Le ciment	125
1-1-2- Les granulats.....	125
1-1-3- L'eau	126
1-1-4- Le superplastifiant	127
1-2- Formulation des bétons	127
1-2-1- Les bétons à hautes performances	127
1-2-2- Les bétons ordinaires	130
1-2-3- Fabrication et mise en œuvre des éprouvettes de béton	130
1-2-4- Mode de conservation des éprouvettes de béton	132
2- Caractérisation des bétons de granulats de laitiers EAF inox et AOD stabilisé	132
2-1- Propriétés des bétons à l'état frais.....	133
2-1-1- Consistance	133

2-1-2-	Masse volumique et teneur en air	134
2-2-	Propriétés mécaniques et thermo-physiques des bétons	135
2-2-1-	Résistances à la compression et à la traction	135
2-2-2-	Module d'Young	139
2-2-3-	Propriétés thermo-physiques	142
3-	Durabilité et stabilité dimensionnelle des bétons.....	147
3-1-	Evolution sur le long terme des propriétés mécaniques.....	147
3-2-	Indicateurs de durabilité.....	150
3-2-1-	Porosité accessible à l'eau	150
3-2-2-	Perméabilité au gaz.....	151
3-3-	Stabilité dimensionnelle et observations microscopiques de l'interface granulat - matrice cimentaire	155
3-3-1-	Stabilité dimensionnelle.....	155
3-3-2-	Observations microscopiques des réseaux de fissures.....	159
4-	Conclusion.....	162
 Conclusion générale		167
 Références.....		173
 Annexe.....		179

Liste des figures

Figure I- 1 : Différents types de laitiers sidérurgiques	30
Figure I- 2 : schéma de principe d'un haut fourneau [BHAT13]	31
Figure I- 3 : Production de laitier de haut fourneau (source CTPL).....	32
Figure I- 4 : Laitier de haut fourneau cristallisé (source CTPL)	32
Figure I- 5 : laitier de haut fourneau vitrifié (source CTPL)	32
Figure I- 6 : Production de laitier de haut fourneau cristallisé (source CTPL)	33
Figure I- 7 : Production de laitier de haut fourneau vitrifié (source CTPL).....	34
Figure I- 8 : Convertisseur à oxygène [KUBA04].....	34
Figure I- 9 : Production annuelle de laitier de conversion (source CTPL).....	35
Figure I- 10 : Schéma de principe d'un four à arcs électriques [GUEZ05].....	36
Figure I- 11 : Production annuelle de laitier d'aciérie électrique (source CTPL)	37
Figure I- 12 : Production annuelle du laitier EAF carbone (source CTPL).....	38
Figure I- 13 : Processus de production des laitiers d'élaboration d'aciers inoxydables (source UGITECH).....	39
Figure I- 14 : Production annuelle des laitiers d'élaboration d'aciers inoxydables (source CTPL)	39
Figure I- 15 : les laitiers sidérurgiques suivant leur filière de production.....	42
Figure I- 16 : Spectre de diffraction des rayons X des granulats de laitier EAF carbone [TOSS07].....	45
Figure I- 17 : Spectre de diffraction des rayons X des granulats de laitier EAF carbone [PELL13]	46
Figure I- 18 : Spectre de diffraction des rayons X de laitier EAF inox selon [TOSS07]	48
Figure I- 19 : Spectre de diffraction des rayons X de laitier EAF inox selon [SHEN04]	49
Figure I- 20 : Composition minéralogique du laitier AOD selon [SHEN04].....	51
Figure I- 21 : Composition minéralogique du laitier AOD selon [KRIS12]	51
Figure I- 22 : Modules d'élasticité des bétons de divers granulats [BESH03].....	58
Figure I- 23 : Efflorescence de poudre blanche à la surface des bétons de granulats de laitier EAF carbone après l'essai de vieillissement accéléré [PELL13].....	60
Figure II- 1 : Processus de production des granulats de laitier d'élaboration d'aciers inoxydables (UGITECH).....	69

Figure II- 2 : Procédure de collecte des laitiers d'élaboration d'aciers inoxydables...	70
Figure II- 3 : Arrosage des laitiers dans un box fermé	71
Figure II- 4 : Laitier issu de l'élaboration d'aciers inoxydables laissés à l'air libre pour maturation.....	72
Figure II- 5 : Granulat de laitier mûré (formation d'une couche de calcite).....	72
Figure II- 6 : Installation de concassage	73
Figure II- 7 : Quantité des granulats de laitier EAF inox et AOD stabilisé produite par UGITECH.....	73
Figure II- 8 : Etat actuel de valorisation des laitiers d'élaboration d'aciers	75
Figure II- 9 : Aspect des granulats de laitiers d'aciérie inox	76
Figure II- 10 : Courbes granulométriques des granulats de laitiers d'élaboration d'aciers inoxydables	77
Figure II- 11 : Machine de Los Angeles : Tambour rotatif	81
Figure III- 1 : Diagrammes de diffraction obtenus pour le laitier EAF inox.....	100
Figure III- 2 : Diagrammes de diffraction obtenus pour le laitier AOD stabilisé.....	101
Figure III- 3 : Aspect des granulats de laitiers EAF inox sous lampe UVC.....	103
Figure III- 4 : Aspect des granulats de laitiers AOD stabilisé sous lampe UVC.....	103
Figure III- 5 : Echantillon pour analyses MEB et EDS	106
Figure III- 6 : Observation au MEB (Mode BEI) d'une section d'un granulat de laitier EAF inox du groupe 1.....	107
Figure III- 7 : Spectre des éléments chimiques d'un granulat de laitier EAF inox du groupe 1	108
Figure III- 8 : Cartographies des éléments Mg, Al et Ti sur la section d'un granulat de laitier EAF inox du groupe 1	108
Figure III- 9 : Cartographie combinée des éléments Ca, Mg, Al et Ti présents sur la section d'un granulat de laitier EAF inox du groupe 1	110
Figure III- 10 : Observation au MEB (Mode BEI) d'une section d'un granulat EAF inox du groupe 2	110
Figure III- 11 : Cartographies des éléments F, Mg et Al sur la section d'un granulat de laitier EAF inox du groupe 2	111
Figure III- 12 : Cartographie combinée des éléments F, Mg, Al et S de la section d'un granulat de laitier EAF inox du groupe 2	112
Figure III- 13 : Observation au MEB (Mode BEI) d'une section d'un granulat de laitier EAF inox du groupe 3	112
Figure III- 14 : Cartographies des éléments Cr, Al et Mg sur la section d'un granulat de laitier EAF inox du groupe 3	113

Figure III- 15 : Cartographie combinée des éléments Al et Ti de la section d'un granulat de laitier EAF inox du groupe 3	114
Figure III- 16 : Cartographie combinée des éléments F, Al, Mg et Si de la section d'un granulat de laitier AOD stabilisé du groupe 1	115
Figure III- 17 : Cartographie combinée des éléments F, Al, Mg, Si, S et Cr de la section d'un granulat de laitier AOD stabilisé du groupe 2	116
Figure III- 18 : Cartographie combinée des éléments F, Al, Mg, Si, S et Cr de la section d'un granulat de laitier AOD stabilisé du groupe 3	116
Figure IV- 1 : Courbe granulométrique du sable.....	126
Figure IV- 2 : Fabrication des éprouvettes de béton.....	131
Figure IV- 3 : Conservation des éprouvettes dans l'eau.....	132
Figure IV- 4 : Mesure de l'affaissement sur béton frais.....	133
Figure IV- 5 : Mesure de l'air occlus.....	135
Figure IV- 6 : Presse Schenck pour essai de compression	136
Figure IV- 7 : Essai de traction par fendage	136
Figure IV- 8 : Résistances à la compression et à la traction à 28 jours des BHP de granulats de laitiers issus de l'élaboration d'aciers inoxydables	137
Figure IV- 9 : Résistances à la compression et à la traction à 28 jours des BO de granulats de laitier EAF inox	138
Figure IV- 10 : Appareil ultrasons PUNDIT	139
Figure IV- 11 : Module d'Young dynamique des BHP à 28 jours de granulats de laitiers issus de l'élaboration d'aciers inoxydables	140
Figure IV- 12 : Module d'élasticité dynamique des BO de granulats de laitier EAF inox	142
Figure IV- 13 : Mesure de la porosité et de la densité des bétons durcis	143
Figure IV- 14 : Système d'acquisition des données (propriétés thermiques).....	145
Figure IV- 15 : Vérification du système de mesure.....	145
Figure IV- 16 : Mesure des propriétés thermiques	146
Figure IV- 17 : Evolution dans le temps de la résistance à la compression des BHP de granulats de laitiers issus de l'élaboration d'aciers inoxydables	148
Figure IV- 18 : Mesure de la perméabilité aux gaz - Dispositif Cembureau.....	152
Figure IV- 19 : Mesure de la perméabilité intrinsèque d'un béton de granulat 100 % laitier EAF inox	153
Figure IV- 20 : Perméabilité intrinsèque à 28 jours des BHP de granulats de laitiers issus de l'élaboration d'aciers inoxydables	154
Figure IV- 21 : Mesure du gonflement au retractomètre	155

Figure IV- 22 : Variation dimensionnelle des BHP de granulats de laitiers issus de l'élaboration d'aciers inoxydables	158
Figure IV- 23 : Echantillons de bétons de granulats de laitiers EAF inox et AOD stabilisé pour observations au MEB	160
Figure IV- 24 : Observation au MEB de l'interface granulat silico-calcaire – matrice cimentaire dans les bétons âgés de 365 jours	161
Figure IV- 25 : Observation au MEB de l'interface granulat de laitier EAF inox – matrice cimentaire dans les bétons âgés de 365 jours	161
Figure IV- 26 : Observation au MEB de l'interface granulat de laitier AOD stabilisé – matrice cimentaire dans les bétons âgés de 365 jours	162
Figure A- 1 : Observation au MEB (Mode BEI) d'une section d'un granulat de laitier AOD stabilisé du groupe1	179
Figure A- 2 : Spectre des éléments chimiques d'un granulat de laitier AOD stabilisé du groupe 1	180
Figure A- 3 : Cartographies des éléments Si, F et Mg sur la section d'un granulat de laitier AOD stabilisé du groupe 1	180
Figure A- 4 : Observation au MEB (Mode BEI) d'une section d'un granulat de laitier AOD stabilisé du groupe 2	181
Figure A- 5 : Spectre des éléments chimiques d'un granulat de laitier AOD stabilisé du groupe 2	181
Figure A- 6 : Cartographies des éléments Ca, F, Si, Cr, Mg et S sur la section d'un granulat de laitier AOD stabilisé du groupe 2	182
Figure A- 7 : Observation au MEB (Mode BEI) d'une section d'un granulat de laitier AOD stabilisé du groupe 3	183
Figure A- 8 : Spectre des éléments chimiques d'un granulat de laitier AOD stabilisé du groupe 3	183
Figure A- 9 : Cartographies des éléments Mg, F, Si, Ca, Cr et S sur la section d'un granulat de laitier AOD stabilisé du groupe 3	184

Liste des tableaux

Tableau I- 1 : Composition chimique d'un laitier de haut fourneau d'après [PERA99]	32
Tableau I- 2 : Composition chimique d'un laitier d'aciérie de conversion [TOSS07]	35
Tableau I- 3 : Composition chimique d'un laitier EAF carbone [TOSS07]	38
Tableau I- 4 : Propriétés physiques des granulats de laitier EAF carbone	44
Tableau I- 5 : Propriétés chimiques des granulats de laitier EAF carbone	44
Tableau I- 6 : Composition chimique des laitiers EAF inox	48
Tableau I- 7 : Composition chimique du laitier AOD	50
Tableau I- 8 : Comparaison des densités des bétons de granulat de laitier EAF carbone	54
Tableau I- 9 : Comparaison des coefficients d'absorption d'eau des bétons de granulats de laitier EAF carbone	55
Tableau I- 10 : Evolution de la résistance à la compression des bétons de granulats de laitier EAF carbone et des bétons de granulat calcaire	56
Tableau I- 11 : Evolution de la résistance à la compression des bétons en fonction du pourcentage de granulats de laitier EAF carbone	56
Tableau I- 12 : Résistance à la compression des bétons à hautes performances de granulats de laitier EAF carbone	57
Tableau I- 13 : Résistance à la traction des bétons à hautes performances de granulats de laitier EAF carbone	57
Tableau I- 14 : Propriétés des bétons de granulats de laitier EAF carbone et des bétons de granulats calcaires après l'essai de vieillissement accéléré	60
Tableau I- 15 : Propriétés des bétons de granulats de laitier EAF carbone après l'essai de gel et dégel	61
Tableau II- 1 : Coefficient d'uniformité des granulats de laitiers EAF et AOD stabilisé	78
Tableau II- 2 : Densité réelle, porosité à l'eau et coefficient d'absorption d'eau des granulats de laitier EAF inox et AOD stabilisé	79
Tableau II- 3 : Coefficient de Los Angeles des granulats de laitiers EAF inox et AOD stabilisé	81
Tableau II- 4 : Teneur en sels de chlorure solubles dans l'eau des granulats de laitiers EAF inox et AOD stabilisé	82

Tableau II- 5 : Teneur en soufre totale des granulats de laitiers EAF inox et AOD stabilisé	83
Tableau II- 6 : Valeur maximale de teneur en soufre total dans l'eau [EN 12620].....	84
Tableau II- 7 : Valeur maximale de teneur en sulfates solubles dans l'acide [EN 12620].....	84
Tableau II- 8 : Teneur en sulfates solubles dans l'acide des granulats de laitiers EAF inox et AOD stabilisé.....	85
Tableau II- 9 : Teneur en chaux libre des granulats de laitiers issus de l'élaboration d'aciers inoxydables	86
Tableau II- 10 : Conformité des granulats de laitier d'aciérie pour une utilisation dans le béton.....	90
Tableau III- 1 : Composition chimique des granulats de laitiers EAF inox et AOD stabilisé (UGITECH)	98
Tableau III- 2 : Répartition des granulats de laitiers EAF inox et AOD stabilisé suivant leur fluorescence sous UV	104
Tableau III- 3 : Pourcentage en poids atomique des éléments chimiques de la zone 1-1	109
Tableau IV- 1 : Composition chimique du ciment	125
Tableau IV- 2 : caractéristiques mécaniques du ciment	125
Tableau IV- 3 : Caractéristiques du superplastifiant	127
Tableau IV- 4 : Composition des bétons à hautes performances(BHP)	129
Tableau IV- 5 : Composition des bétons ordinaires (BO)	130
Tableau IV- 6 : Coefficients granulaires	138
Tableau IV- 7 : Densité des bétons de granulats de laitiers issus de l'élaboration des aciers inoxydables.....	144
Tableau IV- 8 : Propriétés thermiques des bétons de granulats de laitiers issus de l'élaboration d'aciers inoxydables.....	146
Tableau IV- 9 : Evolution dans le temps des résistances à la traction des BHP de granulats de laitiers EAF inox et AOD stabilisé.....	149
Tableau IV- 10 : Evolution dans le temps des modules d'élasticité dynamiques des BHP de granulats de laitiers EAF inox et AOD stabilisé	149
Tableau IV- 11 : Porosité à 28 jours des BHP de granulats de laitiers issus de l'élaboration d'aciers inoxydables.....	151
Tableau IV- 12 : Evolution dans le temps des porosités des BHP de granulats 100 % laitiers issus de l'élaboration d'aciers inoxydables	151

Introduction générale

L'acier est un matériau composé essentiellement de fer et présentant une teneur en carbone inférieure à 2%. De par sa malléabilité, sa ductilité et ses conductivités phonique, thermique et électrique, l'acier est prisé dans presque tous les domaines d'application technique (construction, automobile, aéronautique, aérospatiale et informatique). On distingue deux grandes familles d'acier : les aciers non alliés ou faiblement alliés dits « aciers au carbone » et les aciers fortement alliés dits inoxydables. Les aciers inoxydables découverts par les métallurgistes Pierre BERTHIER (France) et Harry Bearley (Grande Bretagne) se distinguent des aciers non alliés ou faiblement alliés par leur teneur en chrome et en nickel. Ils sont reconnus pour leurs qualités de robustesse et de résistance à la corrosion, à l'oxydation à chaud et au fluage.

Pendant la fabrication des aciers faiblement ou fortement alliés, des solutions minérales composées essentiellement de chaux et de silice sont générées. Elles permettent de rassembler et d'absorber les impuretés dissoutes dans le métal sous forme d'oxydes. Ces solutions minérales sont les laitiers sidérurgiques, coproduits majeurs issus de la fabrication des aciers. Les laitiers diffèrent selon le type de l'acier produit et les filières d'élaboration. On distingue trois principaux types de laitier sidérurgique : les laitiers de haut-fourneau (LHF), les laitiers d'aciérie de conversion (LAC) et les laitiers d'aciérie électrique (LAE). Les LAE peuvent être subdivisés en deux sous-catégories : les LAE issus de l'élaboration d'aciers au carbone (faiblement alliés) et les LAE issus de l'élaboration d'aciers inoxydables (fortement alliés). Dans cette étude, on s'intéresse aux deux principaux LAE issus de l'élaboration d'aciers inoxydables : le laitier EAF inox (Electric Arc Furnace) et le laitier AOD (Argon Oxygen Decarburisation).

L'utilisation de plus en plus croissante de l'acier génère une quantité considérable de laitiers qu'il faut valoriser. Selon le CTPL (Centre Technique et de Promotion des laitiers sidérurgiques), deux principales filières de valorisation sont de nos jours préférées : la filière « granulats » qui concerne 35 % du volume total des laitiers valorisés et la filière « liants hydrauliques » qui concerne 40 % du volume total des laitiers valorisés. Le niveau de valorisation varie fortement selon le type de laitier considéré. Les laitiers de haut fourneau (LHF) sont presque entièrement valorisés. Ils

sont utilisés comme granulats pour béton et en construction routière lorsqu'ils sont cristallisés, ainsi que comme additions minérales ou liants hydrauliques routiers lorsqu'ils sont vitrifiés. Les laitiers de haut fourneau vitrifiés interviennent également dans la fabrication du ciment CEM II et CEM III en remplacement du clinker. Les laitiers d'aciérie de conversion (LAC) sont aussi plutôt bien valorisés. Ils sont très utilisés dans les travaux de terrassement, en couche de forme et en couche de fondation des chaussées. Parmi les laitiers d'aciérie électrique (LAE), ceux issus de l'élaboration d'aciers au carbone sont également bien valorisés en construction routière à cause de leur bonne stabilité volumique. Ils sont très peu utilisés comme granulats dans le béton, peut-être en raison de l'absence de normes ou de recommandations techniques prenant en compte la spécificité de ces granulats. A cause de leur forte cristallinité, les laitiers d'aciérie électrique ne peuvent pas être utilisés comme liant hydraulique ou dans la fabrication du ciment [ROJA04].

Jusqu'à maintenant, l'utilisation des laitiers issus de l'élaboration d'aciers inoxydables était très limitée pour des raisons écologiques du fait de leur forte teneur en chrome ([SHEN04], [BACI09]). Cependant, de récentes recherches ont montré qu'il est possible de réduire la teneur en chrome lixiviable de ces laitiers et de les rendre utilisables [HUA11]. Aujourd'hui, une large part de ces laitiers reste encore traitée comme déchets et oblige à des tonnages conséquents de stockages. L'autre part est valorisée exclusivement en construction routière. Compte tenu de leurs bonnes propriétés physiques (par exemple 3,25 de densité selon [TOSS07] pour les laitiers EAF inox), l'utilisation des laitiers issus de l'élaboration d'aciers inoxydables comme granulats dans la fabrication du béton pourrait être très intéressante. Cette nouvelle voie de valorisation permettrait d'atteindre un double objectif : la préservation des ressources en granulats naturels et l'assurance d'une valorisation régulière et pérenne. A notre connaissance, cette possibilité n'a pas fait à ce jour l'objet de travaux publiés. La présente étude vise à montrer la faisabilité d'une telle voie de valorisation.

Bien qu'il apparaisse comme une roche cristalline similaire au laitier EAF carbone étudié dans la littérature, le laitier EAF inox présente des différences dans sa composition chimique et ses propriétés physiques [TOOS07]. La teneur en oxyde de fer du laitier EAF inox est beaucoup plus faible que celle du laitier EAF carbone et pourrait expliquer sa plus faible densité. La basicité (rapport CaO/SiO_2) du laitier EAF inox est aussi plus faible que celle du laitier EAF carbone, alors que ses teneurs en chaux (CaO) et en silice (SiO_2) sont plus élevées. En ce qui concerne le laitier AOD, il apparaît généralement sous forme pulvérulente en raison de sa minéralogie. Le laitier

AOD contient en effet du silicate bicalcique (Ca_2SiO_4) qui se désintègre pendant le refroidissement du laitier en passant de sa phase alpha (β) à sa phase gamma (γ) [KRIS12]. [ZHAO13] a montré que le silicate bicalcique (Ca_2SiO_4) peut être stabilisé sous sa forme β , rendant le laitier AOD solide et donc valorisable comme granulats. La composition chimique et la densité des granulats de laitiers issus de l'élaboration d'aciers inoxydables sont aussi différentes de celles des granulats de laitiers d'aciérie de conversion (LAC ou BOF slag) [BELH12] et [CALM13]. La littérature ne mentionne pas l'utilisation des granulats de laitiers EAF inox et AOD stabilisé dans le béton. Les caractéristiques mécaniques et de durabilité des bétons qui contiendraient ces granulats de laitiers issus de l'élaboration d'aciers inoxydables pourraient être différentes de celles des bétons de granulats de laitier d'aciérie publiées dans la littérature.

Des études sur l'utilisation d'autres types de granulats de laitier dans le béton ont toutefois été publiées. Ces études concernent exclusivement les granulats de laitiers issus de l'élaboration d'aciers au carbone (laitier EAF carbone). Les granulats de laitier EAF carbone possèdent en général de bonnes propriétés physiques et une bonne résistance mécanique, mais peuvent parfois montrer une instabilité dimensionnelle dans le temps suite à l'hydratation du CaO libre et du MgO libre ([MANS04], [MANS06], [MOTZ01], [WANG10a], [WANG10b], [SORL12] et [MASL03]). Afin de limiter ces effets expansifs, les pratiques courantes sont de laisser ces laitiers à l'air libre, soumis aux intempéries pendant plusieurs mois. Les études existantes ([ABU12], [BESH03], [ETXE10], [MANS06], [PELL09]) montrent que les granulats de laitier EAF carbone ont une densité intrinsèque plutôt élevée (3,6 en moyenne) et un coefficient d'absorption massique pouvant fortement varier (de 0,2 à 10,5%). La porosité intrinsèque des grains de laitier EAF carbone est parfois importante. Ces différentes caractéristiques des granulats de laitier EAF carbone influencent fortement les propriétés des bétons dans lesquels ils sont utilisés. [PELL09] et [ABU12] ont montré que les bétons de granulats de laitier EAF carbone sont généralement plus denses et plus résistants que le béton de granulats naturels et qu'ils présentent une bonne dureté. En ce qui concerne la porosité et la perméabilité des bétons de granulats de laitier EAF carbone, les résultats des expériences réalisées varient fortement selon les auteurs. Les essais de vieillissement accéléré et de gel-dégel, menés notamment par [MAN06] et [PELL09], ont montré que les bétons de granulats de laitier EAF carbone ont une durabilité plus modeste que celle des bétons de granulats naturels.

L'étude présentée ici est une collaboration scientifique avec Ugitech SA, filiale du Groupe Schomolz-Bickenbach spécialisée dans les produits longs en aciers inoxydables et en alliages. Elle concerne le laitier EAF inox, le laitier AOD stabilisé ainsi qu'un mélange des deux (40% EAF inox + 60% AOD stabilisé) représentatif d'une production moyenne d'Ugitech. Le laitier AOD est stabilisé par ajout d'oxyde de bore au moment où le laitier est encore liquide, selon un processus propre à l'entreprise Ugitech. Premièrement, les caractéristiques géométriques, physiques et mécaniques des granulats de laitiers EAF inox et AOD stabilisé sont déterminées afin d'évaluer leur conformité pour une utilisation dans le béton en fonction des spécifications de la norme NF EN 12620. Une étude minéralogique complète de ces granulats de laitier est réalisée afin de voir s'ils contiennent des phases minérales instables. Deuxièmement, des bétons ordinaires et à hautes performances contenant, dans des proportions variées, des granulats de laitiers EAF inox et AOD stabilisés sont réalisés. Leurs propriétés physiques, mécaniques et de durabilité sont étudiées à court et à long terme. Les résultats sont comparés aux propriétés d'un béton de référence de granulats silico-calcaires. Compte tenu de l'éventualité de réactions expansives, une étude de la stabilité dimensionnelle des bétons de granulats de laitiers EAF inox et AOD stabilisé est menée. Elle est complétée par une analyse du réseau des fissures pouvant apparaître au niveau des interfaces granulats - matrice cimentaire de toutes les formulations testées. Une étude des propriétés thermiques est réalisée pour certaines formulations.

Ce mémoire de thèse est présenté en quatre chapitres :

Le premier chapitre présente le contexte environnemental et scientifique de la valorisation des laitiers. Les différents types de laitiers sidérurgiques sont tout d'abord présentés. Leurs caractéristiques, l'évolution de leur production en France ces dix dernières années et leurs domaines de valorisation sont exposés. L'objet de cette étude étant la valorisation des laitiers comme granulats, les caractéristiques physiques, chimiques et minéralogiques, selon la littérature, des granulats issus du laitier d'aciérie électrique (filière carbone et filière inox) sont ensuite présentées et comparées dans ce premier chapitre. Enfin, l'état de l'art sur l'utilisation des granulats de laitier d'aciérie électrique dans le béton est exposé. Les résultats issus de la littérature sur les caractéristiques physiques, mécaniques et de durabilité des bétons contenant ces granulats de laitier sont résumés.

Le deuxième chapitre est consacré aux granulats de laitiers EAF inox et AOD stabilisé issus de la production d'UGITECH étudiés dans ce travail. Le processus de

production et la caractérisation des granulats issus de ces laitiers sont présentés. Les essais de caractérisations géométriques et physico-chimiques de ces granulats de laitiers sont détaillés. Les résultats présentés et analysés dans ce deuxième chapitre ont permis d'étudier, la conformité des granulats de laitier EAF inox et AOD stabilisé à la norme NF EN 12620 « granulats pour béton ».

Le troisième chapitre est consacré à l'étude minéralogique des granulats de laitiers EAF inox et AOD stabilisé. Il s'agit de déterminer l'éventuelle présence de phases minérales instables comme la chaux (CaO libre), la périclase (MgO libre) ou le silicate bicalcique (Ca_2SiO_4) instable. L'originalité de cette étude minéralogique est d'associer la fluorescence sous rayons ultraviolets courts et longs des granulats de laitier à des analyses au microscope électronique à balayage (MEB) et à la spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie (EDS). L'utilisation de lampes UV a permis d'avoir un échantillonnage plus représentatif pour les essais et de tenir ainsi compte de la variabilité minéralogique des granulats de laitier étudiés. Les analyses MEB-EDS ont permis d'observer la taille de ces phases minérales et leur répartition dans les granulats. L'association UV-MEB-EDS constitue un moyen pour établir une corrélation entre la fluorescence sous UV et la composition minéralogique des granulats de laitiers issus de l'élaboration d'aciers inoxydables.

Le quatrième chapitre concerne les propriétés des bétons de granulats de laitiers EAF inox et AOD stabilisé. Les différentes formulations réalisées et les caractéristiques des matériaux utilisés autres que les granulats de laitiers EAF inox et AOD stabilisés sont présentées. Les caractérisations à l'état frais et durci de dix bétons sont détaillées dans ce quatrième chapitre. Les résultats présentés et analysés permettent de comprendre l'influence de la nature des granulats de laitiers EAF inox et AOD stabilisé sur les propriétés physiques, mécaniques et thermique des bétons. L'étude de la durabilité de ces bétons de granulats de laitiers issus de l'élaboration d'aciers inox est aussi présentée dans ce chapitre. Elle montre l'influence de la nature des granulats de laitiers EAF inox et AOD stabilisé sur des indicateurs de durabilité des bétons tels que la porosité à l'eau et la perméabilité au gaz. L'étude de la stabilité dimensionnelle réalisée sur les différents bétons est décrite. Une analyse des éventuels réseaux de fissures aux interfaces granulats de laitier - matrice cimentaire faite par microscope électronique à balayage sur des échantillons de bétons âgés de 365 jours est présentée.

Chapitre I

Etudes bibliographiques

Ce chapitre présente le contexte général de l'étude et l'état de l'art sur l'utilisation des granulats de laitier d'aciérie électrique dans le béton. Après la présentation détaillée de l'ensemble des laitiers sidérurgiques existants, nous nous intéressons aux caractéristiques physico-chimiques et minéralogiques des granulats issus des laitiers d'aciérie électrique et plus particulièrement les laitiers issus de la filière INOX. L'objectif est de cerner la spécificité de cette catégorie de laitier afin d'analyser l'influence de leurs caractéristiques sur les propriétés des bétons ordinaires et à hautes performances. Plusieurs études sur des bétons contenant des granulats de laitier d'aciérie électrique sont présentées. La densité, la porosité et les caractéristiques mécaniques de ces bétons sont analysés. Ce chapitre décrit aussi des études de durabilité sur les bétons de granulats de laitier d'aciérie électrique notamment des essais de vieillissement accéléré et de résistance au gel et dégel. Sur la base de cette synthèse bibliographique, une démarche expérimentale est proposée, permettant d'évaluer la possibilité de valorisation des laitiers de la filière INOX sous forme de granulats dans le béton.

Sommaire

1- Différents types de laitiers sidérurgiques.....	29
1-1- Les laitiers de haut-fourneau.....	31
1-2- Le laitier d'aciérie de convertisseur.....	34
1-3- Les laitiers d'aciérie électrique.....	36
1-3-1- Les laitiers d'élaboration d'aciers au carbone.....	37
1-3-2- Les laitiers d'élaboration d'aciers inoxydables.....	38
1-4- Récapitulatif des laitiers suivant leur filière de fabrication.....	41
2- Caractéristiques des granulats de laitiers issus de la filière électrique.....	43
2-1- Les granulats de laitier EAF carbone.....	43
2-1-1- Propriétés physiques.....	44
2-1-2- Composition chimique.....	44
2-1-3- Composition minéralogique.....	45
2-2- Les granulats de laitier EAF inox.....	47
2-2-1- Propriété physique.....	47
2-2-2- Composition chimique.....	47
2-2-3- Composition minéralogique.....	48
2-3- Les granulats de laitier AOD.....	49
2-3-1- Composition chimique.....	49
2-3-2- Composition minéralogique.....	50
3- Les bétons de granulats de laitiers issus de la filière électrique.....	52
3-1- Propriétés physiques.....	53
3-2- Propriétés mécaniques.....	55
3-2-1- Résistance à la compression.....	55
3-2-2- Résistance à la traction.....	57
3-2-3- Module d'élasticité et ténacité.....	57
3-3- Durabilité des bétons de granulats de laitier.....	59
3-3-1- Les indicateurs de durabilité.....	59
3-3-2- Les essais de vieillissement accéléré.....	59
3-3-3- Essai de gel et dégel.....	61
4- Conclusion.....	62

1- Différents types de laitiers sidérurgiques

Les laitiers sidérurgiques sont des matières minérales artificielles issues de la fabrication de l'acier. L'acier peut être produit suivant deux filières d'élaboration : la filière fonte ou filière minerai de fer et la filière électrique (encore appelée filière « ferraille »). Les laitiers générés diffèrent suivant ces filières d'élaboration de l'acier. En France, toutes filières confondues, cinq millions de tonnes de laitier ont été produites en 2012 selon le Centre Technique et de Promotion des Laitiers sidérurgiques (CTPL).

La première filière de production de laitier est la filière « minerai de fer », filière traditionnelle de production de l'acier. Dans cette filière, l'acier est produit par la fabrication de fonte à partir de minerai de fer et de coke dans un haut-fourneau. En effet, le fer est naturellement contenu dans le minerai de fer dont la teneur en oxydes peut atteindre 60%. La fonte est ensuite transférée dans un convertisseur afin d'éliminer le carbone par combustion. Elle devient de l'acier qui est affiné après passage dans la poche d'élaboration. Les laitiers de haut-fourneau (LHF) et les laitiers d'aciérie de conversion (LAC) sont les laitiers générés par cette filière.

La deuxième filière de production de laitier est la filière électrique. L'acier est produit dans des fours à arc électrique alimentés par des ferrailles recyclées. Une opération au four à arcs électriques comporte 4 phases nettement distinctes : le chargement du four, la fusion, le décarasse et la coulée. Les laitiers générés sont appelés laitiers d'aciérie électrique (LAE ou EAF). Ils regroupent les laitiers issus de l'élaboration d'aciers faiblement alliés dit « aciers carbone » (EAF carbone) et les laitiers issus de l'élaboration d'aciers inoxydables ou fortement alliés (EAF inox et AOD).

La figure I-1 présente les différents types de laitiers sidérurgiques en métallurgie primaire et les paragraphes suivants expliquent les spécificités de chacune de ces classes de laitier.

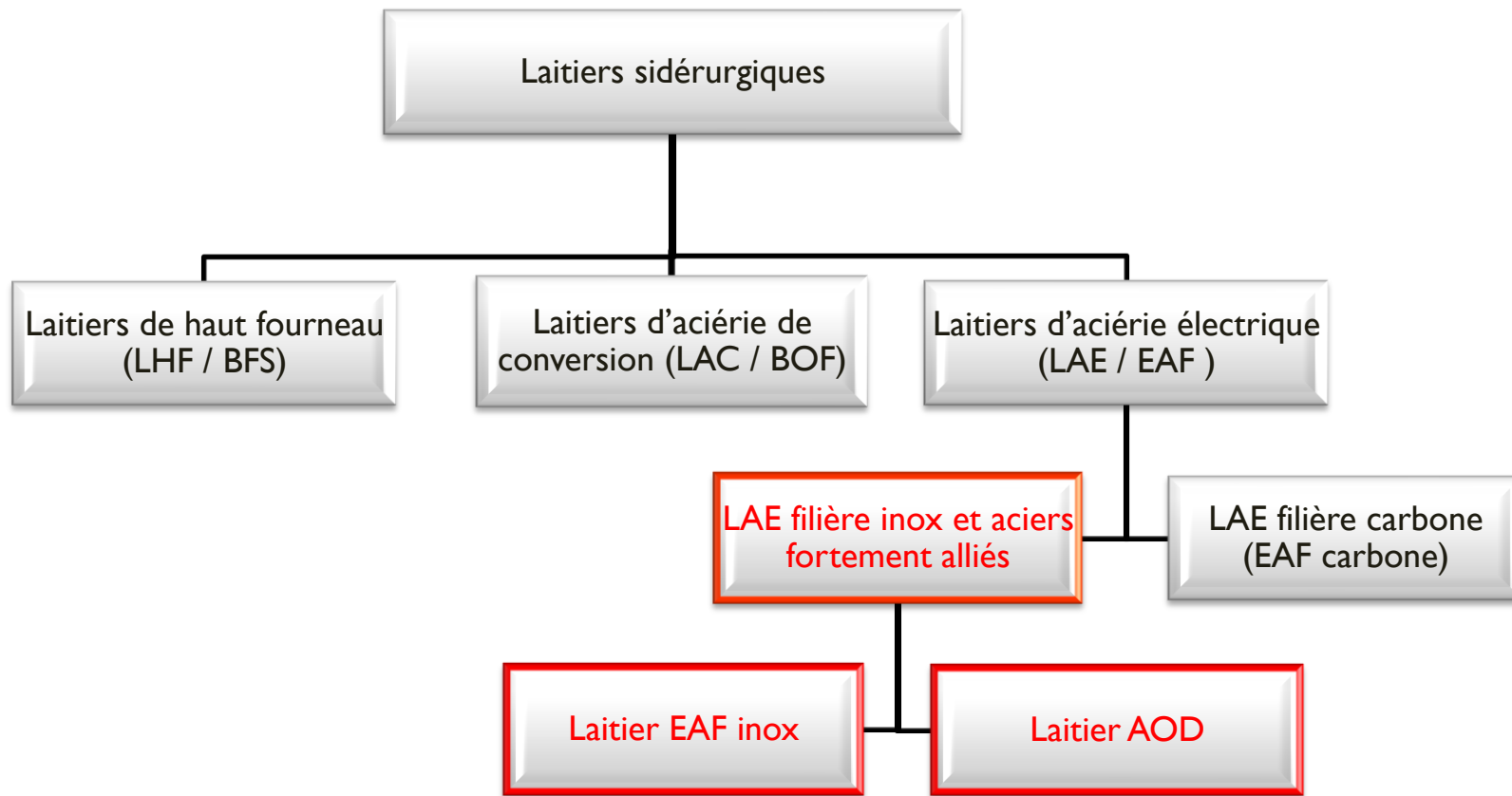


Figure I- 1 : Différents types de laitiers sidérurgiques

1-1- Les laitiers de haut-fourneau

La production d'une tonne de fonte génère 250 à 300 kg de laitier de haut fourneau. Pour l'élaboration de la fonte, le haut-fourneau (Figure I-2) est alimenté par un mélange de minerai de fer, de coke et de chaux. De l'air chaud (à 1200 °C) est ensuite insufflé dans la tuyère et provoque la combustion du coke. Des réactions d'oxydation et de réduction ont lieu et il se forme de la fonte et un liquide essentiellement chargé d'oxydes. Ce résidu est appelé laitier de haut fourneau.

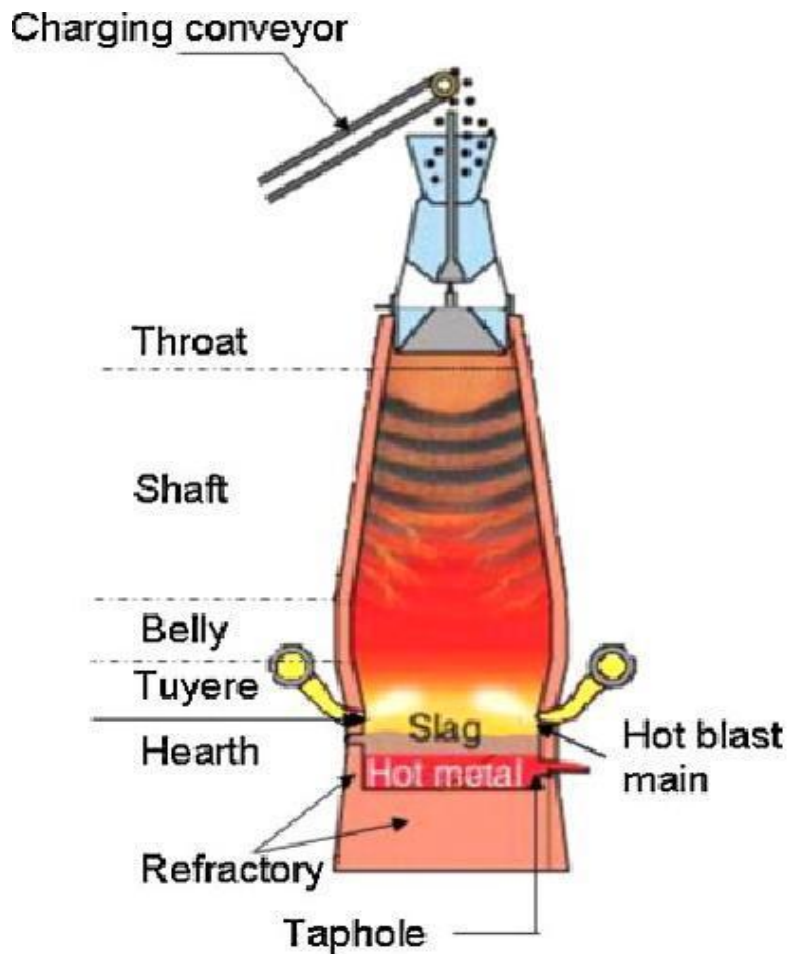


Figure I- 2 : schéma de principe d'un haut fourneau [BHAT13]

La figure I-3 montre l'évolution de la production annuelle de laitier de haut-fourneau en France. De 4 millions de tonnes par an au début des années 2000, la production annuelle de laitier de haut-fourneau se stabilise aujourd'hui autour de 3 millions de tonnes.

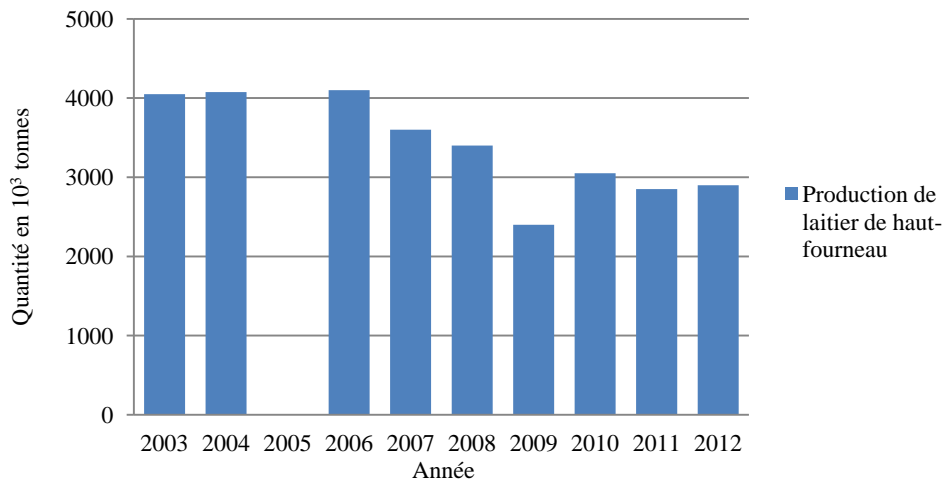


Figure I- 3 : Production de laitier de haut fourneau (source CTPL)

Suivant le mode de refroidissement utilisé, on distingue le laitier de haut fourneau cristallisé et le laitier de haut fourneau vitrifié. Ces différents types de laitier ont une composition chimique presque identique (tableau I-1) mais des propriétés physiques et des domaines d'application et de performance différents.

Elément	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	SO ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	MnO
Teneur moyenne (%)	43,7	33,3	12,4	8,3	3,0	0,9	0,6	0,3	0,3	0,2	0,1

Tableau I- 1 : Composition chimique d'un laitier de haut fourneau d'après [PÉRA99]



Figure I- 4 : Laitier de haut fourneau cristallisé (source CTPL)



Figure I- 5 : laitier de haut fourneau vitrifié (source CTPL)

Le Laitier de haut fourneau cristallisé (Figure I-4) est obtenu par refroidissement lent à l'air qui permet sa cristallisation sous forme de roche artificielle

dure, de couleur grise et d'aspect poreux. Sa granulométrie avant concassage est de 0/300 mm. Sa densité varie de 1,2 à 1,4. Ce laitier développe une résistance mécanique élevée (130 à 180 MPa en compression simple sur cube) et une bonne résistance à la fragmentation (son coefficient micro-deval varie de 25 à 30). Le laitier de haut fourneau cristallisé est fortement valorisé comme granulats pour bétons, granulats pour enrobés bitumineux ou granulats pour graves traitées au liant hydraulique artificiel. Son utilisation est régie par les normes P 18-302 et XP P 18-545. La production de ce laitier atteint un million de tonnes en 2012 (Figure I-6).

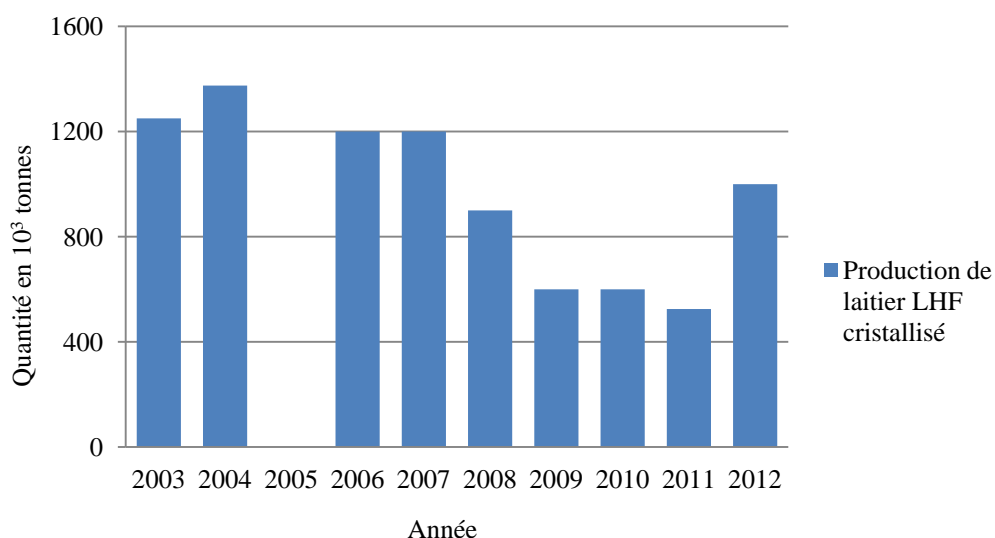


Figure I- 6 : Production de laitier de haut fourneau cristallisé (source CTPL)

Le laitier de haut fourneau vitrifié (granulé ou bouleté) (Figure I-5) est quant à lui obtenu par un arrosage sous haute pression du laitier en fusion (trempe). Il se présente sous forme de sable jaune ou beige (granulométrie 0/8 mm). Sa caractéristique la plus marquante est sa réactivité (hydraulicité), c'est-à-dire sa capacité à faire prise en présence d'eau. En dehors de son utilisation, de plus en plus rare, comme sable dans le béton (Norme NF P 18-306), le laitier de haut fourneau vitrifié est largement utilisé comme addition sous forme moulue dans le béton (Norme NF EN 15167) et comme liant hydraulique routier (Norme EN 14227-2). Il est également utilisé, en remplacement du clinker, dans la production des ciments CEM II et CEM III (Norme NF EN 197-1). La figure I-7 montre l'évolution en France de la production annuelle de laitier de haut fourneau vitrifié. En France, chaque année, la quantité de laitier de haut fourneau vitrifiée produit représente le double de celle de laitier de haut fourneau cristallisé.

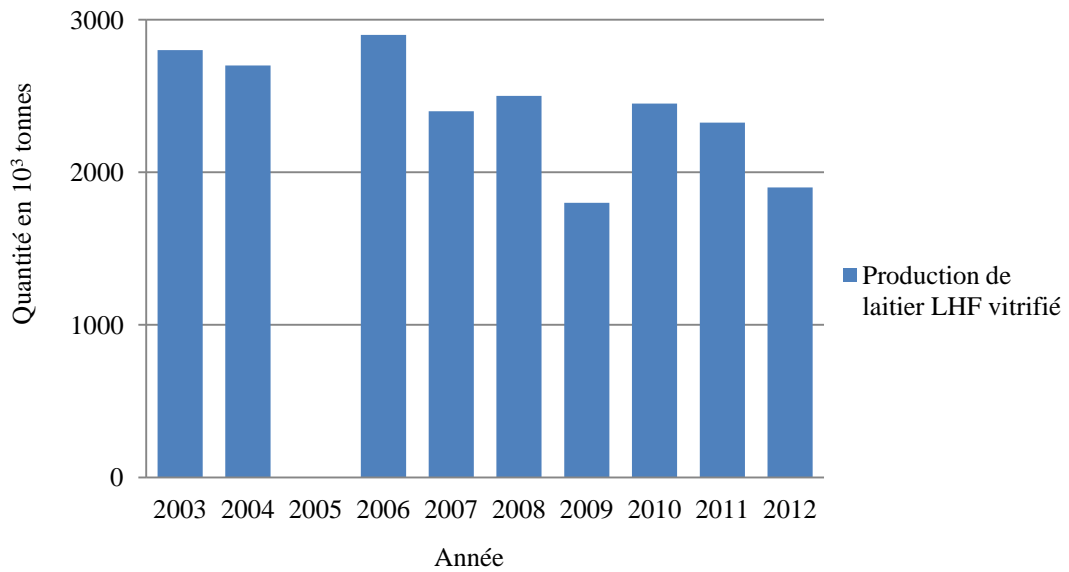


Figure I- 7 : Production de laitier de haut fourneau vitrifié (source CTPL)

I-2- Le laitier d'aciérie de convertisseur

La production d'une tonne d'acier génère environ 100 kg de laitier d'aciérie de conversion.

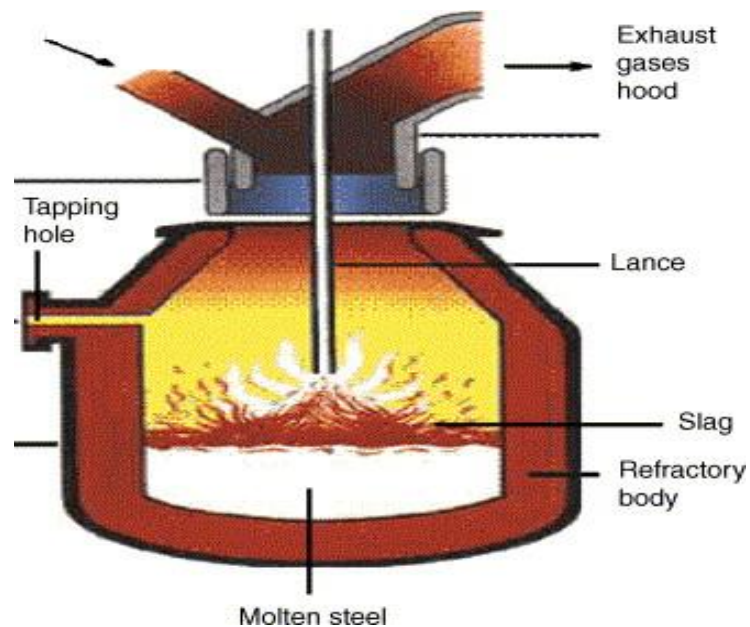


Figure I- 8 : Convertisseur à oxygène [KUBA04]

La fonte en fusion sortie du haut fourneau est introduite dans un convertisseur (Figure I-8). De l'oxygène pur est insufflé sous pression en même temps qu'est

introduite de la chaux et des ferrailles de récupération. L'affinage par l'oxygène permet de brûler la plus grande partie du carbone et d'oxyder les impuretés contenues dans la fonte. La chaux fixe dans le laitier les éléments « poisons » pour l'acier (Si, Mn, P et S). De la chaux magnésienne est injectée dans le convertisseur, pour atteindre la saturation en chaux et/ou magnésie du laitier, et ainsi éviter la dissolution de la magnésie des réfractaires. On obtient alors de l'acier relativement pur et un laitier, appelé laitier d'aciérie de conversion. Après un refroidissement violent par aspersion d'eau, il est concassé et criblé pour produire des granulats. En 2007, la production annuelle du laitier d'aciérie de conversion atteint 1 500 000 tonnes en France (Figure I-9).

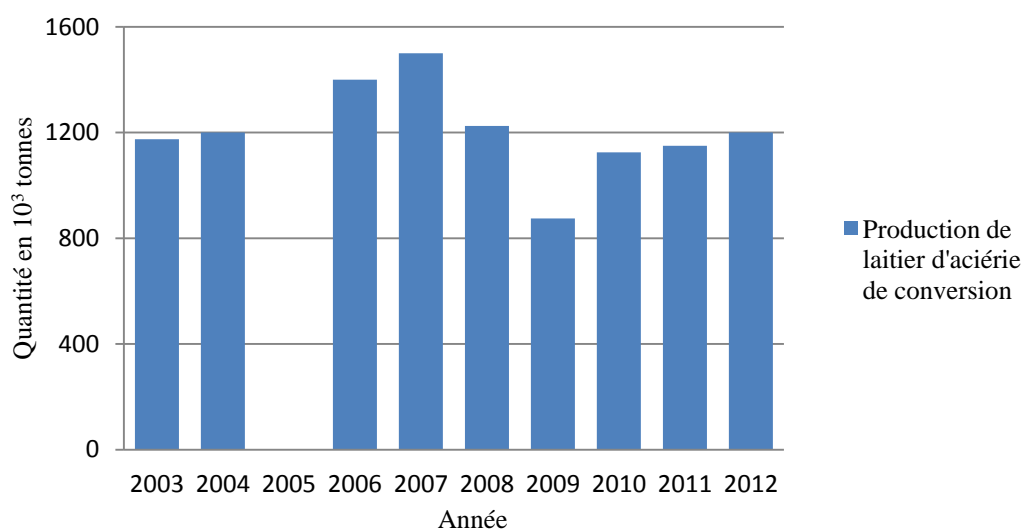


Figure I- 9 : Production annuelle de laitier de conversion (source CTPL)

Le laitier d'aciérie de conversion est de couleur gris foncé, très dur et très résistant à l'usure et à l'écrasement. Il a une densité de l'ordre de 3,53 [TOSS07]. La composition du laitier d'aciérie de conversion peut être modifiée ou ajustée. Cependant, elle comprend principalement de la chaux (CaO), des oxydes de fer (Fe₂O₃ et FeO), de la silice (SiO₂) et de la magnésie (MgO). Le tableau I-2 montre la composition chimique d'un laitier d'aciérie de conversion.

Elément	CaO	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	FeO	MgO	Al ₂ O ₃	MnO
Teneur moyenne (%)	45,0	11,1	10,9	10,7	9,6	1,9	3,1

Tableau I- 2 : Composition chimique d'un laitier d'aciérie de conversion [TOSS07]

Du fait de la présence de la chaux (CaO) et de la magnésie (MgO) libres dans sa composition chimique, le laitier d'aciérie de conversion peut être sujet à une faible expansion. En effet, l'hydratation et la carbonatation de ces minéraux s'accompagnent d'une expansion volumique conduisant à un délitement du granulat.

D'après le CTPL, le laitier d'aciérie de conversion ne présente pas de risque relatif au relargage de métaux lourds par lixiviation. Il est de plus en plus utilisé dans les travaux de terrassement (remblais généraux, substitution de purges, stabilisation de talus), en couche de forme et en fondation de chaussée. Ces utilisations n'étant pas réglementées par des normes spécifiques, on se réfère le plus souvent aux normes NF P 11-300, XP P 18-545 et EN 12620. Il est également utilisé comme fertilisant mixte en agriculture. Contrairement au laitier de haut fourneau vitrifié, le laitier d'aciérie de conversion ne possède pas les caractéristiques permettant sa valorisation comme charge du clinker de ciment.

1-3- Les laitiers d'aciérie électrique

Les laitiers d'aciérie électrique sont générés lors de l'élaboration d'aciers dans des fours à arcs électriques alimentés par des ferrailles recyclées (Figure I-10).

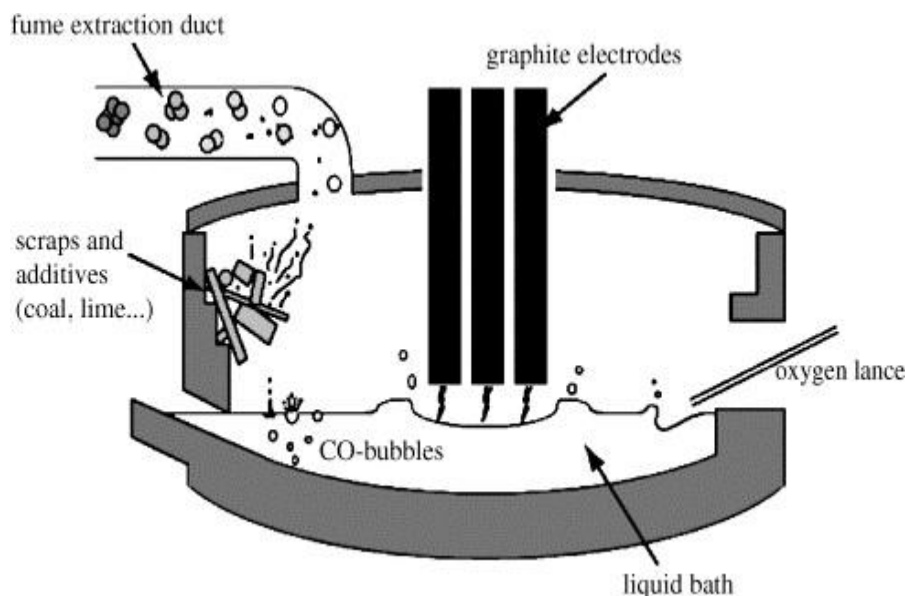


Figure I- 10 : Schéma de principe d'un four à arcs électriques [GUEZ05]

En 2012, la production annuelle en France des laitiers d'aciérie électrique est estimée à un million de tonnes (Figure I-11).

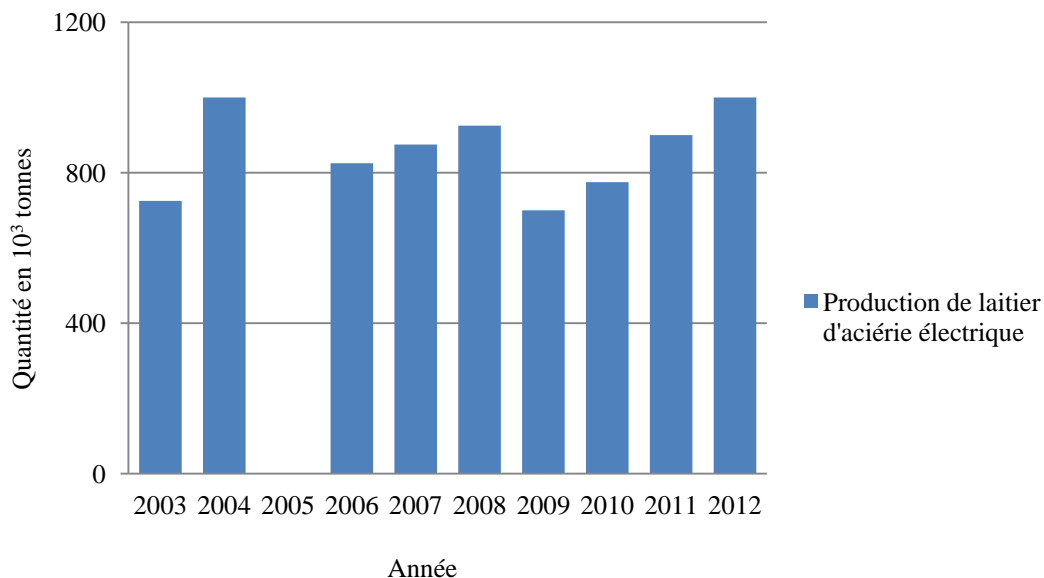


Figure I- 11 : Production annuelle de laitier d'aciérie électrique (source CTPL)

1-3-1- Les laitiers d'élaboration d'aciers au carbone

Pour les aciéries électriques dite « carbone » qui servent à produire de l'acier faiblement allié, la première étape se fait au four à fusion et l'autre en poche d'affinage de métallurgie secondaire, ce qui génère deux types de laitier : le laitier de four (laitier EAF carbone) en métallurgie primaire et le laitier de poche en métallurgie secondaire.

Par la combinaison, dans le four à arc électrique, de chaux, de silicium et de composants issus des ferrailles enfournées, un laitier se constitue à la surface du bain d'acier liquide. C'est le laitier EAF carbone. La production d'une tonne d'aciers au carbone génère 100 kg de ce laitier.

La figure I-12 montre l'évolution annuelle de la production du laitier EAF carbone. En 2011 plus de 600 000 tonnes de ces laitiers ont été produites en France.

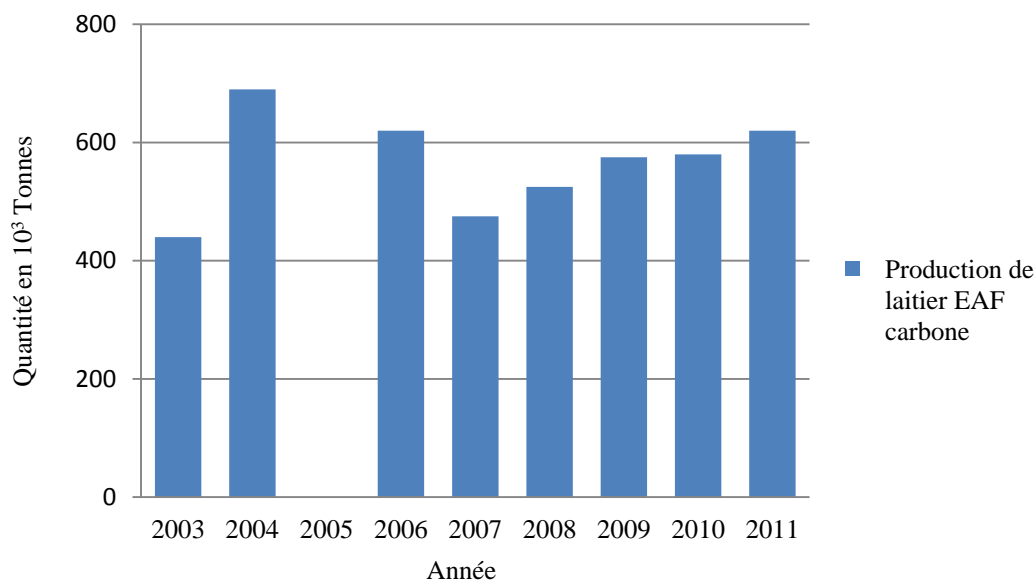


Figure I- 12 : Production annuelle du laitier EAF carbone (source CTPL)

Refroidi, le laitier EAF carbone se présente sous forme de blocs solides de couleur gris-foncé avec un indice de basicité moyen de 1,5. Il présente une très bonne tenue au compactage et une grande résistance à l'abrasion. Sa densité est de 3,6 [TOSS07]. Sa composition chimique est indiquée dans le tableau I-3.

Elément	CaO	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	FeO	MgO	Al ₂ O ₃	MnO
Teneur moyenne (%)	38,8	14,1	20,3	5,6	3,9	6,7	5,0

Tableau I- 3 : Composition chimique d'un laitier EAF carbone [TOSS07]

I-3-2- Les laitiers d'élaboration d'aciers inoxydables

L'élaboration des aciers inoxydables est réalisée en trois étapes : dans un premier temps la fusion dans le four à arc électrique, ensuite dans le convertisseur AOD et enfin en poche de métallurgie secondaire (Figure I-13). Cette fabrication génère trois principaux types de laitier : le laitier de four (laitier EAF inox) et le laitier AOD en métallurgie primaire et le laitier de poche en métallurgie secondaire.

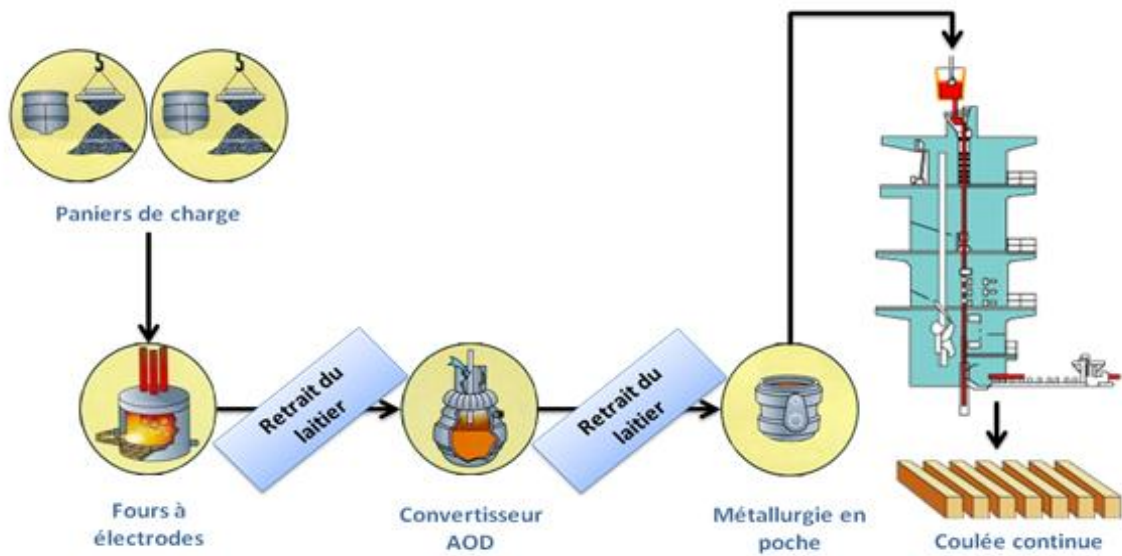


Figure I- 13 : Processus de production des laitiers d'élaboration d'aciers inoxydables (source UGITECH)

En 2011, la production en France des laitiers issus de la fabrication des aciers inoxydables et des aciers fortement alliés était de 231 000 tonnes. Elle a avoisiné les 400 000 tonnes en 2007 (Figure I-14).

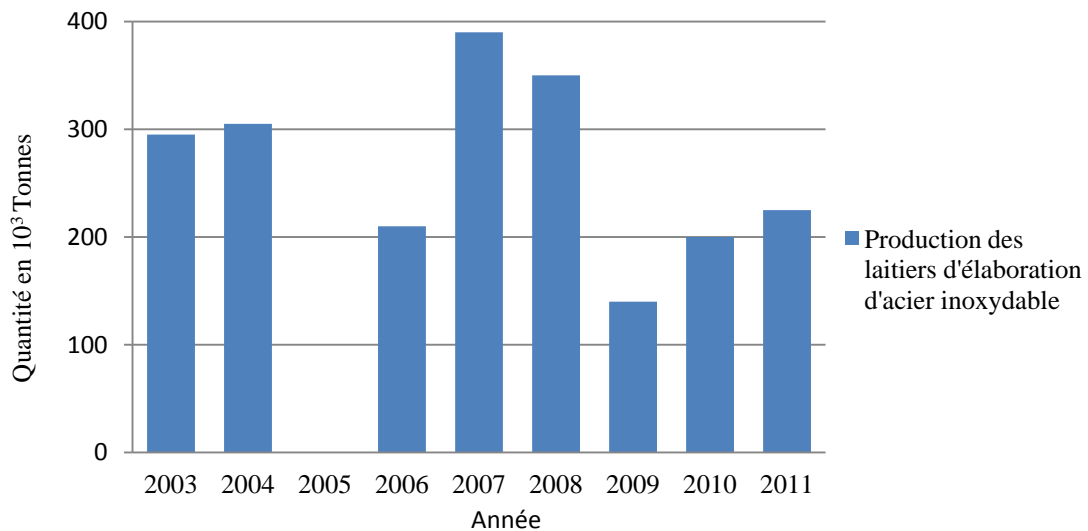


Figure I- 14 : Production annuelle des laitiers d'élaboration d'aciers inoxydables (source CTPL)

Les trois types de laitiers d'élaboration d'aciers inoxydables (laitier EAF inox, laitier AOD et laitier de poche) se distinguent par leur aspect, leur composition chimique et leur basicité. Les caractéristiques du laitier de poche sont toutefois proches de celles du laitier AOD.

- ***Le laitier EAF inox***

En France, le laitier de four électrique « EAF inox » représente un tiers de la production totale de laitiers d'élaboration d'aciers inoxydables. La production d'une tonne d'aciers inoxydables génère 70 kg de ce laitier.

Le laitier de four électrique « EAF inox » est obtenu lors de la première phase d'élaboration de l'acier inoxydable, à partir de la fusion de ferrailles et de ferro-alliages (ferrochrome, ferronickel, chaux, etc.) dans le four à arc électrique. Pendant l'opération, de l'oxygène est soufflé dans le bain pour le brasser. Il en résulte une oxydation du chrome (Cr) et du silicium (Si). Pour éliminer la silice (SiO_2) formée, de la chaux est chargée dans le four. Il se forme un silicate de chaux liquide, constituant le laitier « EAF inox ».

Une fois refroidi, ce laitier se présente sous forme de blocs solides et est composé essentiellement de chaux (CaO) et de silice (SiO_2). Son indice de basicité est voisin de 1,2.

- ***Le laitier de convertisseur AOD***

Après la fusion, l'acier liquide a une composition chimique voisine de celle recherchée, mais contient 1.5 à 2% de carbone ainsi que du soufre. Pour l'élaboration des aciers inoxydables, l'acier liquide récupéré à la sortie du four à arcs électriques va subir une décarburation et une désulfuration dans un convertisseur AOD (Argon Oxygène Décarburation). Un flux d'oxygène et d'argon est envoyé. Lors de la décarburation, le bain liquide est riche en oxygène et, malgré l'injection d'argon une partie du chrome est oxydé. Pour le récupérer, une addition de ferro-silicium est réalisée en fin de décarburation et la silice formée est éliminée grâce à l'addition de chaux. Cette chaux permet aussi d'éliminer le soufre par formation de sulfure de calcium. Le laitier formé est dit « d'AOD ». Le laitier de convertisseur AOD représente deux tiers de la production totale de laitiers d'élaboration d'aciers inoxydables (soit 140 kg par tonne d'acier produit).

Le laitier de convertisseur AOD est pulvérulent mais peut être solidifié par vitrification ou stabilisation par agent de vitrification (Borate). Ces opérations permettent d'empêcher de manière permanente, pendant le refroidissement, la transformation allotropique du silicate bicalcique de sa forme bêta à sa forme gamma. Le laitier AOD est composé principalement de CaO (50%), de SiO_2 (30%), de MgO (2

à 7%) et de certains oxydes métalliques (notamment de 1 à 3 % d'oxyde de chrome). Il a un indice de basicité proche de 2.

1-4- Récapitulatif des laitiers suivant leur filière de fabrication

Les laitiers présentés précédemment sont ceux générés pendant la métallurgie dite « primaire ». Il existe une métallurgie « secondaire » qui concerne la mise à nuance des alliages par élimination d'impuretés et ajout d'addition. Cette opération a lieu dans une poche d'élaboration et génère le laitier de poche. La figure I-15 résume l'ensemble des laitiers sidérurgiques cités en fonction de leur filière de production.

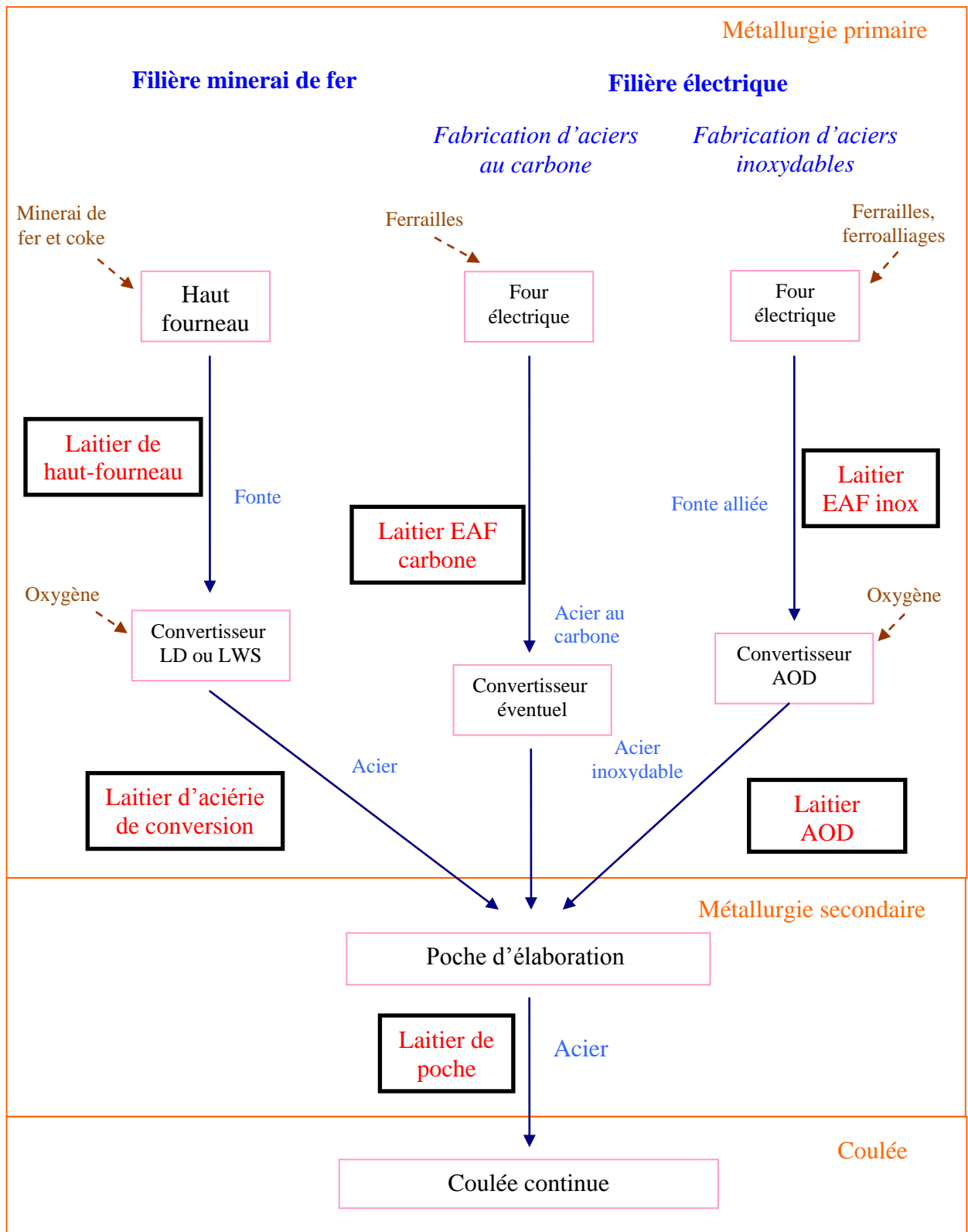


Figure I- 15 : les laitiers sidérurgiques suivant leur filière de production

Pour être valorisés, les laitiers sidérurgiques sont principalement utilisés comme granulats ou comme liant hydraulique. Le paragraphe II résume les propriétés des granulats issus des laitiers de la filière électrique.

2- Caractéristiques des granulats de laitiers issus de la filière électrique

Les laitiers de la filière électrique regroupent le laitier EAF carbone, le laitier EAF inox et le laitier AOD. Dans cette partie nous présentons les caractéristiques physiques, chimiques et minéralogiques de ces laitiers étudiées dans la littérature.

2-1- Les granulats de laitier EAF carbone

La plupart des études publiées sur la caractérisation des granulats de laitier de la filière électrique concernent principalement les granulats de laitier EAF carbone [MASL03], [MANS04], [MANS06], [PAPA10], [PELL13], [GONZ14] et [TOSS07].

Sur des granulats de laitier EAF carbone, [MASL03] a effectué des essais de résistance à l'abrasion, d'absorption d'eau et de densité, de composition chimique et de teneur en particules argileuses et friables. Les différents résultats sont comparés à ceux de granulats calcaires.

En plus des caractéristiques physiques et chimiques, [MANS04] et [MANS06] ont étudié la stabilité volumique des granulats de laitier EAF carbone ainsi que leur teneur en chaux (CaO) et magnésie (MgO) libres. Dans [MANS06], les granulats de laitier EAF carbone utilisés sont préalablement maturés par exposition aux intempéries pendant plusieurs semaines.

[PAPA10] a également étudié les propriétés physiques et compositions chimiques des granulats de laitier EAF carbone. Des tests de durabilité notamment la résistance au gel et dégel de ces granulats de laitier sont effectués.

[PELL13] a étudié les granulats de laitier EAF carbone provenant du Nord-Est de l'Italie. Les travaux de [PELL13] concernent les propriétés physiques et chimiques des granulats de laitier EAF carbone laissés à l'air libre pendant 90 jours pour les stabiliser. Des tests de lixiviation ont été également effectués.

Les travaux de [GONZ14] concernent les laitiers EAF carbone du Nord-Est de l'Espagne.

[TOSS07] a étudié les caractéristiques physico-chimiques et minéralogiques des différents types de laitier suivant leurs conditions de refroidissement. Les laitiers analysés sont le laitier EAF carbone, le laitier EAF inox, le laitier d'aciérie de conversion et le laitier de poche.

2-1-1- Propriétés physiques

Les granulats de laitier EAF carbone ont généralement de bonnes propriétés physiques : leur densité et leur résistance à la fragmentation (coefficient de Los Angeles) sont plus élevées que celles de granulats naturels. Selon [MASL03], [MANS04], [PAPA10], les granulats de laitier EAF carbone ont un coefficient d'absorption d'eau massique pouvant fortement varier : de 0,2 à 3,29%. Le tableau I-4 résume les propriétés physiques des granulats de laitier EAF carbone.

Propriétés physiques	Valeurs selon [PAPA10]	Valeurs selon [MANS04]	Valeurs selon [PELL13]
Granulométrie	4/12	4/20	4/22,4
Densité réelle (T/m ³)	3,33	3,35	3,85
Coefficient d'absorption d'eau (%)	2,50	3,29	0,53
Coefficient de Los Angeles (%)	13,9	<20	<20

Tableau I- 4 : Propriétés physiques des granulats de laitier EAF carbone

2-1-2- Composition chimique

Les granulats de laitier EAF carbone contiennent principalement les oxydes suivants : la chaux CaO, la silice SiO₂ et des oxydes de fer. Ces composantes représentent environ 80% de la masse de ces laitiers. La composition chimique moyenne des laitiers EAF carbone est présentée dans le tableau I-5.

Composantes	CaO	FeO/Fe ₂ O ₃	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MnO	MgO	Cr ₂ O ₃
Teneur (%) selon [GONZ14]	30,2	25,8	19,0	12,7	4,8	4,6	1,6
Teneur (%) selon [MANS06]	23,9	42,5	15,3	7,4	4,5	5,1	-
Teneur (%) selon [PELL13]	28,79	33,75	16,61	10,99	4,67	4,02	2,17

Tableau I- 5 : Propriétés chimiques des granulats de laitier EAF carbone

2-1-3- Composition minéralogique

Les résultats de [TOSS07] montrent que les granulats de laitier EAF carbone sont essentiellement composés de silicate bicalcique sous sa forme bêta ($\beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$), de wustite ((Fe, Mg, Mn)O), de brownmillerite ($\text{Ca}_2(\text{Al, Fe})_2\text{O}_5$) et d'hématite (Fe_2O_3) (Figure I-16).

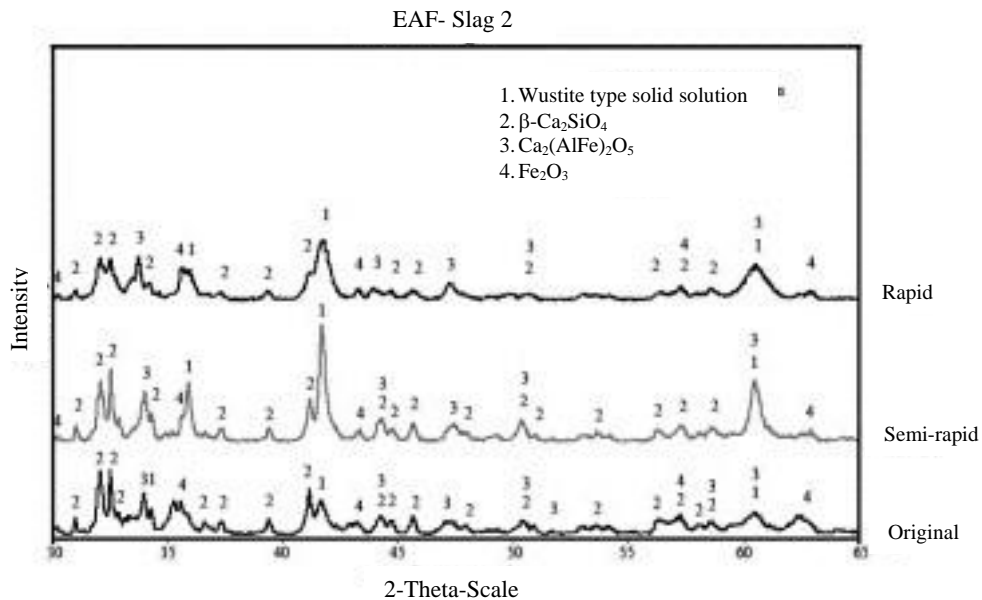


Figure I- 16 : Spectre de diffraction des rayons X des granulats de laitier EAF carbone [TOSS07]

Par ailleurs, [PELL13] a montré que les granulats de laitiers EAF carbone sont également composés de faible quantité de Magnésie (MgO) et de Mayenite ($\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$) (Figure I-17).

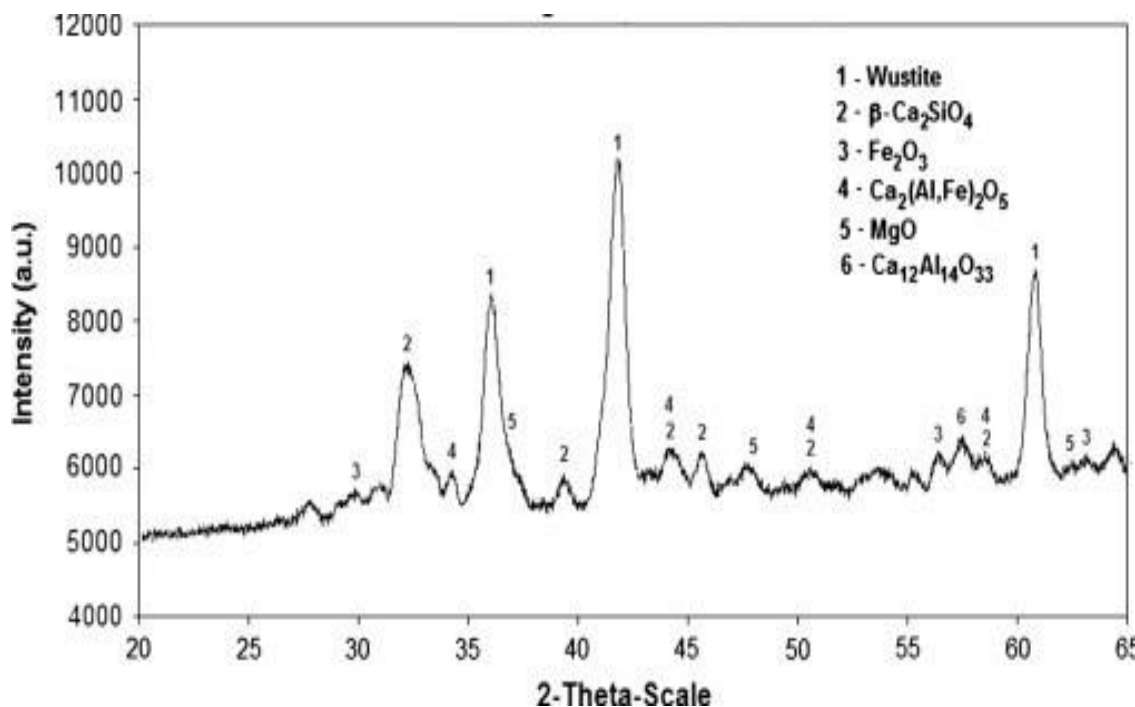


Figure I- 17 : Spectre de diffraction des rayons X des granulats de laitier EAF carbone [PELL13]

On peut noter que dans les granulats de laitier EAF carbone, une faible proportion de chaux (CaO) et de magnésie (MgO) reste libre. L'hydratation de la chaux et de la magnésie libres présentes dans les laitiers EAF carbone peut provoquer une instabilité volumique de ces derniers. En effet en présence d'eau le CaO libre s'hydrate et forme de la portlandite $\text{Ca}(\text{OH})_2$. La portlandite a une plus faible masse volumique et il s'ensuit une augmentation de volume d'environ 100 % [YILD11]. Cette hydratation est rapide et se termine en plusieurs jours [YILD11]. L'augmentation de volume due à l'hydratation de la magnésie (118 % selon [WANG10a]) est légèrement plus importante que celle consécutive à l'hydratation de la chaux mais beaucoup plus lente (plusieurs mois). Selon [MANS06], la teneur en chaux (CaO) libre des granulats EAF carbone déterminée selon la norme EN 1744-1 est de 0,45 %. Celle en magnésie (MgO) libre déterminée par diffraction aux rayons X est estimée à 1 %. Ces valeurs étant très faibles, l'instabilité volumique des granulats de laitier EAF carbone reste modeste. Toutefois des techniques, comme par exemple le vieillissement à l'air ambiant, sont utilisées pour maîtriser et diminuer cette instabilité volumique.

Une autre réaction qui peut être à l'origine d'une expansion volumique concerne le changement de phase du silicate bicalcique (Ca_2SiO_4). Le Ca_2SiO_4 existe sous quatre formes bien définies : α , α' , β et γ . Le α - Ca_2SiO_4 existe et est stable à très

hautes températures (supérieure à 630°C). Pour des températures inférieures à 500°C, le β -Ca₂SiO₄ se transforme en γ -Ca₂SiO₄ [WALI10]. Cette transformation produit une augmentation de volume d'environ 10%.

2-2- Les granulats de laitier EAF inox

Peu d'études sont consacrées à la caractérisation des laitiers EAF inox. On relève les travaux de [TOSS07] présentés ci-dessus (confère paragraphe II-1) et les travaux de [SHEN04] qui portent sur les propriétés physico-chimiques et minéralogiques des laitiers EAF inox et AOD produits en Suède.

2-2-1- Propriété physique

La densité réelle des laitiers EAF inox est la seule propriété physique des laitiers EAF inox citée dans les articles publiés. Elle est de 3,19 pour [SHEN04]. Pour [TOSS07], la densité des laitiers EAF inox légèrement inférieure à celle des laitiers EAF carbonés : 3,25 contre 3,59. Cette plus faible densité des granulats de laitier EAF inox par rapport à celle des granulats de laitier EAF carbone peut s'expliquer par leur faible teneur en oxyde de fer (Tableau I-6).

2-2-2- Composition chimique

La chaux CaO et la silice SiO₂ sont les deux principaux éléments qui composent les laitiers EAF inox. Sur le plan chimique, les laitiers EAF inox diffèrent des laitiers EAF carbone par leur teneur en oxyde de fer très faible ($\leq 2\%$). Les teneurs en chaux (CaO) et en silice (SiO₂) sont plus élevées dans le laitier EAF inox que dans les laitier EAF carbone. Le tableau I-6 montre la composition chimique des laitiers EAF inox.

Composants (% masse)	Selon [SHEN04]	Selon [TOSS07]
CaO	46,9	54,1
SiO ₂	33,5	26,5
MgO	6,22	6,30
Al ₂ O ₃	2,30	4,91
FeO/ Fe ₂ O ₃	1,43	1,18
MnO	2,60	1,02
Cr ₂ O ₃	2,92	1,83
V ₂ O ₅	1,28	0,09

Tableau I- 6 : Composition chimique des laitiers EAF inox

2-2-3- Composition minéralogique

[TOSS07] et [SHEN04] montrent que les laitiers EAF inox sont essentiellement composés de : merwinite $\text{Ca}_3\text{Mg}(\text{SiO}_4)_2$, bredigite $\text{Ca}_{14}\text{Mg}_2(\text{SiO}_4)_8$ et akermanite $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$. On y trouve aussi des spinelles (Mg, Mn) (Cr, Al, Fe)₂O₄ et du silicate bicalcique Ca_2SiO_4 . Pour [TOSS07], le Ca_2SiO_4 est présent sous ses formes γ dans le laitier EAF inox alors qu'il existe sous forme β dans le laitier EAF carbone. De la chaux (CaO) libre est également observée dans le laitier EAF inox selon [SHEN04]. La présence de MgO libre dans ce laitier n'est mentionnée ni par [TOSS07] ni par [SHEN04]. Les figures I-18 et I-19 montrent la composition minéralogique du laitier EAF inox respectivement selon [TOSS07] et [SHEN04].

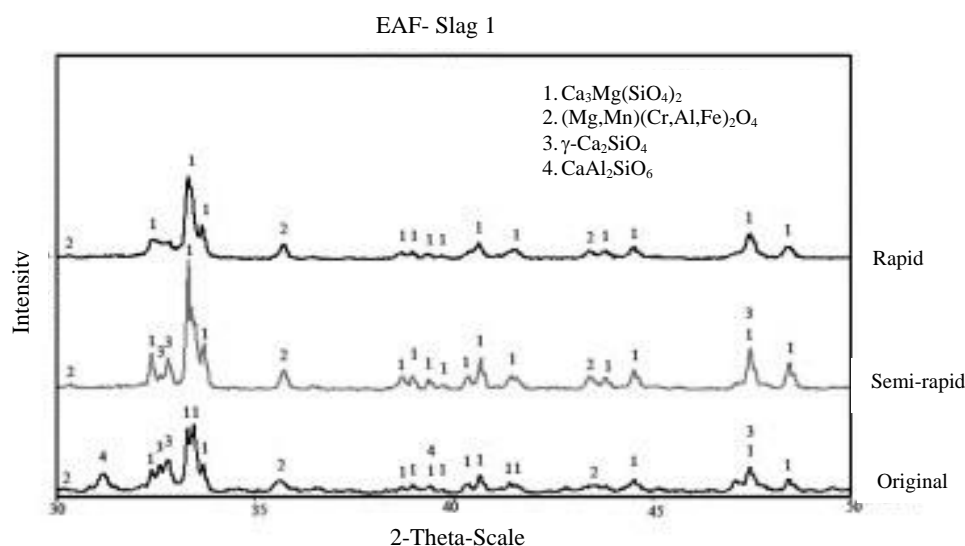


Figure I- 18 : Spectre de diffraction des rayons X de laitier EAF inox selon [TOSS07]

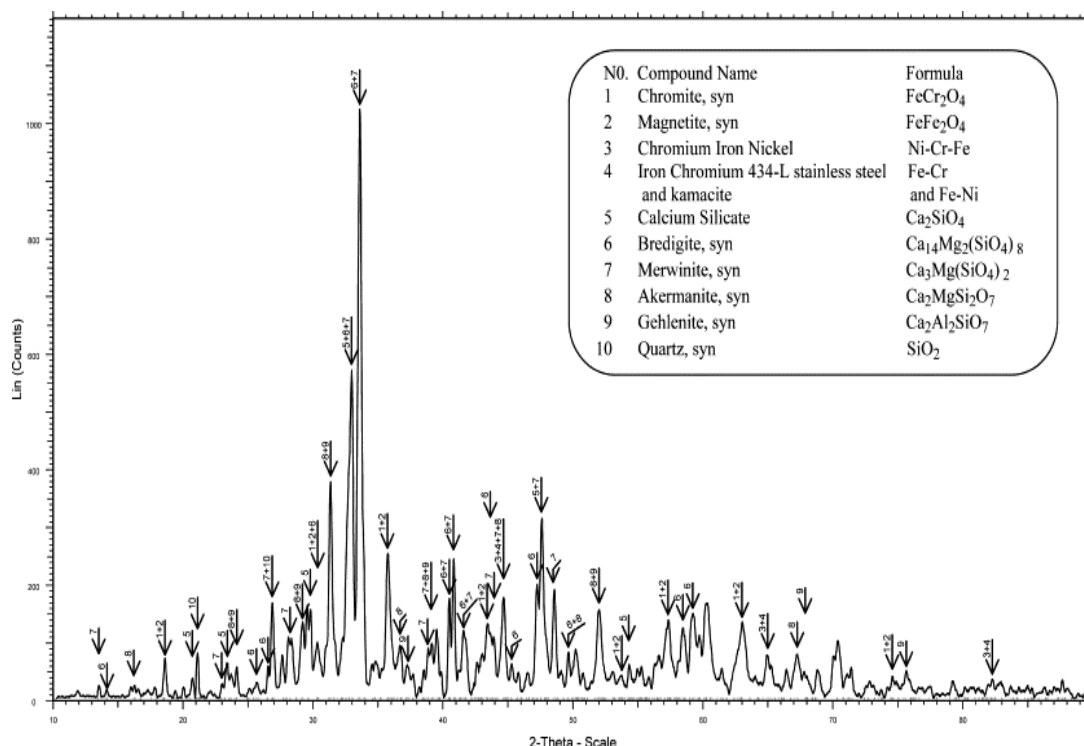


Figure I- 19 : Spectre de diffraction des rayons X de laitier EAF inox selon [SHEN04]

2-3- Les granulats de laitier AOD

Généralement, le laitier AOD apparaît sous un aspect pulvérulent. Pour pouvoir l'utiliser comme granulat, il doit être stabilisé afin d'empêcher de manière permanente, pendant le refroidissement, la transformation allotropique du silicate bicalcique de sa forme bêta à sa forme gamma. Cette stabilisation du laitier AOD peut se faire en ajoutant au laitier une solution contenant l'ion bore (B^{3+}) et l'ion phosphore (P^{5+}) [ZHAO13]. Le laitier AOD stabilisé présente des caractéristiques physiques et mécaniques semblables à celles des laitiers EAF. A ce jour, la bibliographie ne mentionne pas d'études sur la caractérisation des granulats de laitier AOD stabilisé. Les caractéristiques présentées dans ce chapitre concernent donc le laitier AOD non stabilisé et résument les travaux de [SHEN04] et de [KRIS12] sur les propriétés hydrauliques du laitier AOD.

2-3-1- Composition chimique

Le laitier AOD contient principalement les oxydes suivants : la chaux (CaO), la silice (SiO_2), la magnésie (MgO) et l'alumine (Al_2O_3). La chaux (CaO) et la silice (SiO_2) constituent 80% de ces laitiers. Comme pour les laitiers EAF inox, la teneur en oxyde de fer des laitiers AOD est très faible et leur teneur en CaO est supérieure à

celle du laitier EAF carbone. La basicité (rapport CaO/SiO_2) du laitier AOD est proche de 2 selon [KRIS12] et est plus élevée que celles des laitiers EAF inox et EAF carbone (environs 1,5). Le tableau I-7 montre la composition chimique des laitiers AOD selon [SHEN04] et [KRIS12].

Composantes (% masse)	Selon [SHEN04]	Selon [KRIS12]
CaO	54,1	55,6
SiO ₂	26,5	31,7
MgO	6,30	9,8
Al ₂ O ₃	4,91	1,2
Cr ₂ O ₃	1,83	0,3
FeO/Fe ₂ O ₃	1,81	-

Tableau I- 7 : Composition chimique du laitier AOD

2-3-2- Composition minéralogique

Selon [SHEN04], le silicate bicalcique est le principal minéral du laitier AOD. Ce qui le différencie des laitiers EAF inox et EAF carbone. Pour [SHEN04], le laitier AOD contient également la bredigite $\text{Ca}_{14}\text{Mg}_2(\text{SiO}_4)_8$, la fluorite CaF_2 , la periclase MgO , le carbonate de calcium CaCO_3 et la chaux CaO libre. Les travaux de [KRIS12] confirment la présence de ces minéraux dans le laitier AOD. Ils précisent que le silicate bicalcique est présent sous sa forme γ et évaluent le pourcentage de MgO libre (périclase) dans le laitier AOD à 7%. Les figures I-20 et I-21 montrent la composition minéralogique des laitiers AOD selon [SHEN04] et selon [KRIS12].

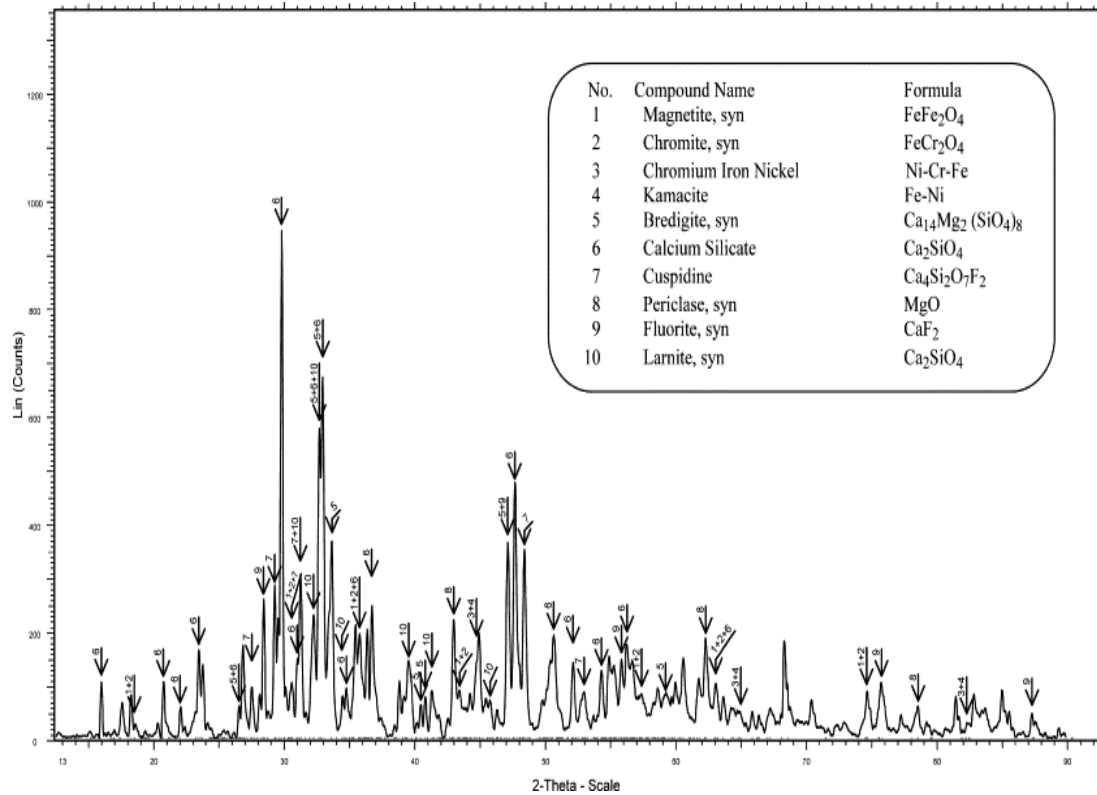


Figure I- 20 : Composition minéralogique du laitier AOD selon [SHEN04]

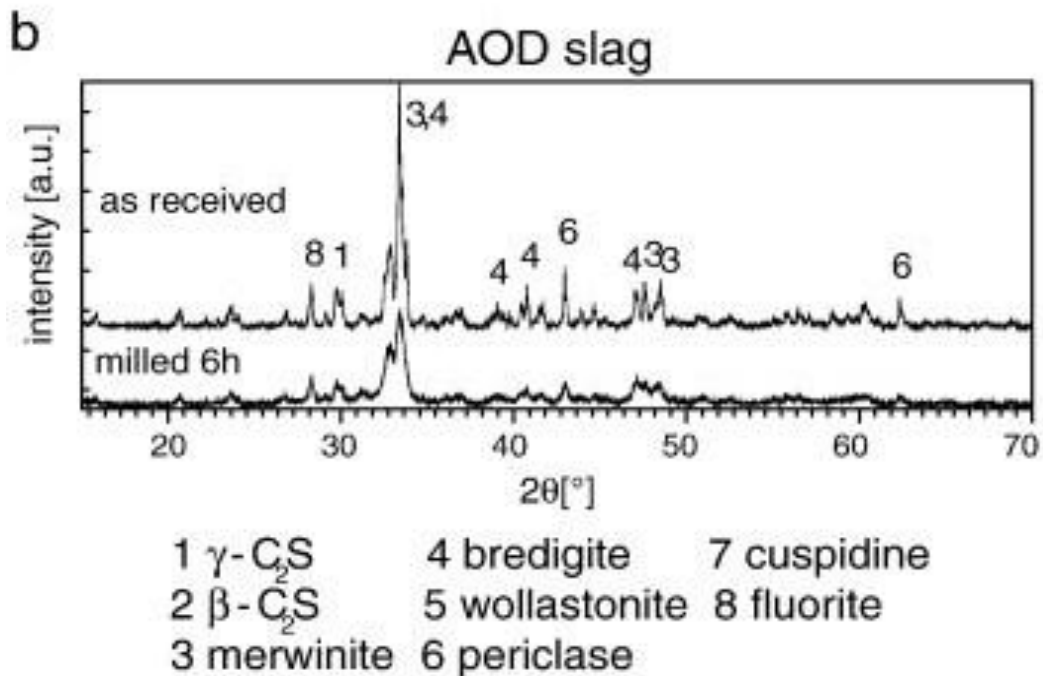


Figure I- 21 : Composition minéralogique du laitier AOD selon [KRIS12]

Les granulats de laitier EAF inox ont beaucoup de similitudes mais quelques différences avec des granulats de laitier EAF carbone. Ces différences sont surtout observées au niveau de la densité et dans les compositions chimiques. Le laitier AOD, quand à lui, est très différent des deux types de laitier EAF (inox et carbone) surtout par sa composition minéralogique. S'il n'est pas stabilisé, le laitier AOD est d'aspect pulvérulent. Ce qui n'est pas le cas des laitiers EAF inox et EAF carbone.

3- Les bétons de granulats de laitiers issus de la filière électrique

Le paragraphe III analyse des résultats publiés sur les matériaux cimentaires contenant des granulats de laitier issus de la filière électrique. Les bétons de granulats de laitiers EAF inox et AOD n'ont pas fait, à ce jour, l'objet d'études publiées. Les résultats présentés dans ce paragraphe concernent essentiellement les granulats de laitier EAF carbone (confère figure I-15).

Les travaux de [PELL09] et [PELL13] portent sur les propriétés mécaniques et de durabilité des bétons de granulats de laitier EAF carbone. Dans [PELL09], deux formulations de béton sont réalisées ; la première avec des granulats de laitier EAF carbone ayant une forte densité (masse volumique de $3,4 \text{ T/m}^3$), un faible coefficient d'absorption d'eau (1,5 %) et un diamètre maximal égal à 22,4 mm et la deuxième avec des granulats naturels de 31,5 mm de diamètre maximal. Le rapport E/C des bétons est de 0,52. Dans [PELL13], cinq formulations de béton de granulats et de fines de laitier EAF carbone ont été étudiées. Les propriétés de ces bétons sont comparées à celles d'un béton de granulat naturel. Les rapports E/C des bétons varient de 0,47 à 0,55. La taille maximale des granulats est de 22,4 mm. Les granulats de laitier EAF carbone utilisés pour cette étude ont une masse volumique proche de $3,9 \text{ T/m}^3$ et un coefficient d'absorption de 0,45% pour les gravillons.

Les travaux de [ABU12] concernent les performances des bétons de granulats de laitier EAF carbone produit dans le golfe persique. [ABU12] a étudié cinq types de bétons, ordinaires et à hautes performances, contenant des granulats de laitier EAF carbone. Les rapports E/C sont de 0,52 pour les bétons ordinaires et varient de 0,29 à 0,38 pour les bétons à hautes performances. En plus des propriétés mécaniques et de durabilité, l'influence des granulats EAF carbone sur les propriétés du béton frais a été analysée. Les granulats de laitiers utilisés par [ABU12] ont une densité de 3,68 et un très faible coefficient d'absorption (0,7%).

Les travaux de [MANS04] et [MANS06] concernent la durabilité des bétons de granulats de laitier EAF carbone. Dans [MANS04], six formulations de béton de rapport E/C inférieur à 0,6 sont étudiées. Les granulats de laitier EAF carbone utilisés dans cette étude ont une masse volumique de $3,35 \text{ T/m}^3$ et un coefficient d'absorption d'eau plus élevé que ceux des études citées précédemment (3,29 %). Des fines de laitier EAF carbone (0-4 mm) ont été utilisées dans certaines des six formulations. L'étude [MANS06] complète les résultats de [MANS04] en insistant sur la durabilité des bétons de granulats de laitier EAF carbone. Plusieurs essais de durabilité ont été réalisés : essai de vieillissement accéléré, essai autoclave, essai d'alcali-réaction, essais de gel et dégel.

[PAPA10] a étudié les propriétés mécaniques et de durabilité de bétons à hautes performances comportant des granulats de laitier EAF carbone. Le rapport E/C des bétons est de 0,35. Six formulations ont été réalisées en substituant des granulats calcaires par des granulats de laitier EAF carbone et dans certains cas, le ciment par d'autres liants hydrauliques (laitier de poche). Cette étude concerne des laitiers EAF carbone de masse volumique $3,33 \text{ T/m}^3$ et de coefficient d'absorption 2,5 %.

Les travaux de [MASL03] comparent des propriétés de bétons de granulats de laitier EAF carbone à celles de bétons de granulats calcaires. Dans cette étude, plusieurs taux de substitution des granulats de laitier EAF carbone par des granulats calcaires sont réalisés : 0,45, 0,50, 0,55, 0,60 et 0,65. Le diamètre maximal des granulats est de 12,5 mm et le rapport E/C de 0,40.

Les travaux de [BESH03] ont étudié l'influence de la qualité de différents granulats sur les propriétés mécaniques de bétons à hautes performances. Plusieurs granulats de natures différentes ont été utilisés : calcaire, dolomite, quartz et laitier d'aciérie électrique. Les granulats de laitier d'aciérie ont une plus forte densité (3,51) et un plus faible coefficient d'absorption d'eau (0,85%). Les granulats « calcaire » possèdent une plus faible densité (2,39) et un plus fort coefficient d'absorption (4,95 %). Le rapport E/C des bétons confectionnés est de 0,35 et le dosage en ciment de 450 kg/m^3 .

3-1- Propriétés physiques

Les bétons de granulats de laitier EAF carbone sont généralement plus denses que le béton ordinaire. Cette augmentation de densité est attribuée aux granulats de

laitier EAF carbone qui sont plus denses que les granulats silico-calcaires utilisés dans les bétons ordinaires.

Les résultats obtenus par [PELL13] avec des granulats de laitier EAF carbone ayant pour densité 3,8 (contre 2,5 à 2,7 pour les granulats naturels) indiquent que la densité du béton augmente de 2,53 à 3,00 soit de 19 % pour une substitution totale des granulats naturels par des granulats de laitier EAF carbone. [ABU12] et [MANS04] constatent également l'augmentation de la densité des bétons. Le tableau I-8 résume les densités des bétons de granulats de laitier EAF carbone présentées dans la littérature.

Etudes	Type de granulats		Densité des bétons
	Granulats fins	Gros granulats	
[PELL13]	<i>Sable naturel</i>	<i>Granulat naturel</i>	2,53
	<i>Sable naturel + Laitier</i>	<i>Laitier EAF carbone</i>	3,00
[MANS04]	<i>Calcaire</i>	<i>Calcaire</i>	2,34
	<i>Calcaire</i>	<i>Laitier EAF carbone</i>	2,38

Tableau I- 8 : Comparaison des densités des bétons de granulat de laitier EAF carbone

Une comparaison des coefficients d'absorption d'eau ou des porosités montre que les bétons de granulats de laitier EAF carbone absorbent plus d'eau que les bétons de granulats calcaires ([MANS04], Tableau I-9). Cela serait dû à la porosité des granulats de laitier EAF carbone qui est plus élevée que celle des granulats naturels (calcaires ou silico-calcaires). Ce résultat est contredit par [MASL03] et [PAPA10]. En effet [PAPA10] montre qu'en remplaçant les granulats naturels par des granulats de laitier EAF carbone, la porosité des bétons diminue de 14 % passant de 5,0 % à 4,3 %. Pour [MASL03], le coefficient d'absorption d'eau des bétons diminue de 33 % (de 5,53 % à 3,71 %) quand les granulats de laitier EAF carbone sont utilisés (Tableau I-9). Les auteurs expliquent ce résultat par la nature des granulats de laitiers utilisés qui sont moins perméables que les granulats naturels : la porosité ouverte des granulats naturels est de 13,6 % alors que celle des granulats de laitier varie de 10,04 % à 13,58 %.

Etudes	Type de granulats		Coefficient d'absorption d'eau des bétons %
	Granulats fins	Gros granulats	
[MANS04]	<i>Calcaire</i>	<i>Calcaire</i>	5,5
	<i>Calcaire</i>	<i>Laitier EAF carbone</i>	6,8
[MASL03]	<i>Sable naturel</i>	<i>calcaire</i>	5,33
	<i>Sable naturel</i>	<i>Laitier EAF carbone</i>	3,71

Tableau I- 9 : Comparaison des coefficients d'absorption d'eau des bétons de granulats de laitier EAF carbone

3-2- Propriétés mécaniques

Les propriétés mécaniques des bétons sont caractérisées par leur résistance à la compression, leur résistance à la traction, leur module d'élasticité et leur ténacité.

3-2-1- Résistance à la compression

Les bétons de granulats de laitier EAF carbone ont en général une résistance à la compression similaire à celle des bétons de granulats naturels.

Dans [MANS04], la résistance à la compression des bétons est déterminée sur des éprouvettes cylindriques de dimension 150 x 300 mm et selon la norme ASTM C39. Les résultats montrent que la résistance à la compression des bétons composés de granulats de laitier EAF carbone est légèrement inférieure à celle d'un béton de granulats naturels même si l'objectif de 30 MPa à 28 jours est atteint dans la plupart des cas (Tableau I-10). Cette étude montre aussi que l'évolution de la résistance à la compression de 28 jours à 90 jours est meilleure pour les bétons de granulats de laitier EAF carbone que pour les bétons de granulats calcaires (20 % contre 14 %)

[PELL09], quant à lui, montre que les bétons de granulats de laitier EAF carbone ont une résistance à la compression environ 1,5 fois plus élevée que celle des bétons de granulats ordinaires. L'essai de résistance à la compression est fait dans ce cas sur des éprouvettes cubiques de 150 mm de côté et suivant la norme EN 12390-4. [PELL09] explique que ces performances mécaniques sont favorisées par la densité élevée et la bonne résistance à la fragmentation des granulats de laitier EAF carbone. La surface poreuse et rugueuse de ces granulats de laitier permet aussi d'avoir une très bonne interface granulat / pâte cimentaire.

Etudes	Type de granulats		Résistance à la compression (MPa)	
	Granulats fins	Gros granulats	7 jours	28 jours
[MANS04]	<i>Calcaire</i>	<i>Calcaire</i>	29,4	36,3
	<i>Calcaire</i>	<i>Laitier EAF carbone</i>	26,3	32,3
[PELL09]	<i>Sable naturel</i>	<i>Granulat naturel</i>	25,3	32,5
	<i>Sable naturel</i>	<i>Laitier EAF carbone</i>	37,2	42,3

Tableau I- 10 : Evolution de la résistance à la compression des bétons de granulats de laitier EAF carbone et des bétons de granulat calcaire

Dans [MASL03], la résistance à la compression des bétons est d'autant plus élevée que la proportion de granulats de laitier EAF carbone est importante (Tableau I-11).

Etudes	Pourcentage de granulats de laitier EAF carbone				
	45 %	50 %	55 %	60 %	65 %
Résistance à la compression (MPa)	31,4	37,7	37,6	41,6	42,7

Tableau I- 11 : Evolution de la résistance à la compression des bétons en fonction du pourcentage de granulats de laitier EAF carbone

En ce qui concerne les bétons à hautes performances, [PAPA10] a montré que l'utilisation des granulats de laitier EAF carbone améliore la résistance à la compression des bétons. La résistance à la compression à 28 jours des bétons à hautes performances de granulats de laitier EAF carbone est supérieure de 10 % à celle des bétons à hautes performances de granulats ordinaires (Tableau I-12). Cette étude montre également l'intérêt de l'utilisation des laitiers EAF carbone comme granulats fins (taille 0/4) dans le béton. Cette utilisation des granulats fins de laitier améliore la résistance des BHP de granulats de laitier de 10 % à 28 jours (Tableau I-12).

Etudes	Type de granulats		Résistance à la compression (MPa)		
	Granulats fins	Gros granulats	7 jours	28 jours	365 jours
[PAPA10]	<i>Calcaire</i>	<i>Calcaire</i>	52,5	64,2	76,1
	<i>Calcaire</i>	<i>Laitier EAF carbone</i>	64,8	70,3	85,8
	<i>Calcaire + Laitier EAF carbone</i>	<i>Laitier EAF carbone</i>	70,8	77,9	88,1

Tableau I- 12 : Résistance à la compression des bétons à hautes performances de granulats de laitier EAF carbone

3-2-2- Résistance à la traction

La résistance à la traction des bétons de granulats de laitier EAF carbone est similaire à celle des bétons de granulats naturels : 6,35 MPa contre 6,33 MPa pour une résistance à la traction par fendage [MASL03]. Ces résultats sont confirmés par [PELL09] qui montre que la résistance à la traction par fendage des bétons de granulats de laitier EAF carbone est d'environ 3,44 MPa alors que celle des bétons de granulats alluvionnaires est d'environ 2,34 MPa pour un rapport E/C = 0,52.

La tendance est également vérifiée pour les bétons à hautes performances (BHP) : les résistances à la traction par fendage et par flexion sont similaires pour les BHP de granulats de laitier EAF carbone et pour les BHP de granulats calcaires ([PAPA10], Tableau I-13).

Etudes	Type de granulats		Résistance à la traction à 28 jours (MPa)	
	Granulats fins	Gros granulats	Par flexion	Par fendage
[PAPA10]	<i>Calcaire</i>	<i>Calcaire</i>	8,30	5,20
	<i>Calcaire</i>	<i>Laitier EAF carbone</i>	9,13	5,52
	<i>Calcaire + Laitier EAF carbone</i>	<i>Laitier EAF carbone</i>	9,96	5,89

Tableau I- 13 : Résistance à la traction des bétons à hautes performances de granulats de laitier EAF carbone

3-2-3- Module d'élasticité et ténacité

Le module d'élasticité des bétons de granulats de laitier EAF carbone est supérieur à celui des bétons de granulats calcaires.

Dans [BESH03] où le module d'élasticité statique des bétons est déterminé suivant la norme ASTM C469 et avec des éprouvettes cylindriques 75 x 150 mm, l'utilisation de granulats de laitier EAF provoque une augmentation de 37 % du module d'élasticité des bétons passant de 21,6 GPa pour un béton de granulats calcaires à 29,6 pour un béton de granulats de laitier EAF (Figure I-22). Cette augmentation est plus importante que celle observée pour la résistance à la compression du béton. Dans [PELL13], la détermination du module d'élasticité des bétons est faite sur des éprouvettes cylindriques 16 x 480 mm suivant la norme UNI EN 6556. Pour [PELL13], l'augmentation du module d'élasticité est plus modérée. Elle est estimée à 7 % (de 37,5 GPa à 40,0 GPa) lorsque les granulats de laitier EAF carbone sont utilisés

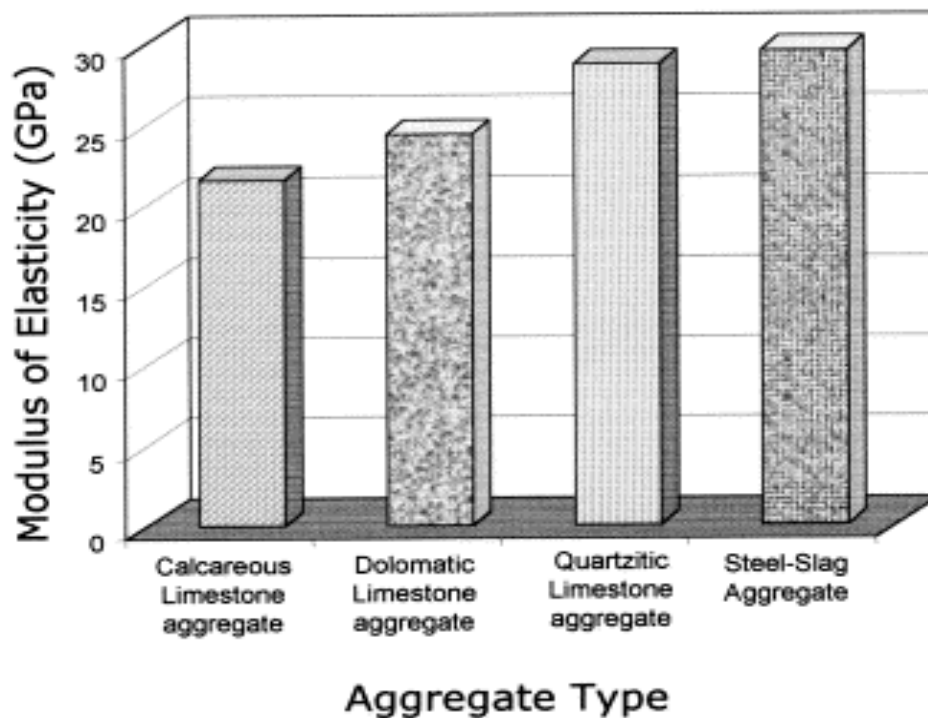


Figure I- 22 : Modules d'élasticité des bétons de divers granulats [BESH03]

Pour la ténacité des bétons de granulats de laitier EAF, [PAPA10] indique une augmentation de 27 % lorsque tous les gros granulats sont substitués par les granulats de laitier EAF carbone.

3-3- Durabilité des bétons de granulats de laitier

Plusieurs essais de durabilité ont été menés dans les études relatives à l'utilisation des granulats de laitier EAF carbone dans le béton : indicateurs de durabilité (essai de porosité et d'absorption d'eau), essai de vieillissement accéléré, essai de gel et dégel, essai de retrait-gonflement.

3-3-1- Les indicateurs de durabilité

Pour les bétons de granulats de laitier EAF carbone, les indicateurs de durabilité que sont la porosité et l'absorption d'eau ont été présentés dans le paragraphe II-1 « propriétés physiques de bétons de granulats de laitiers issus de la filière électrique ». Les résultats sont contradictoires selon les études. Dans [MANS06], la porosité à l'eau et l'absorption d'eau des bétons de granulats de laitier EAF carbone sont supérieures à celles des bétons de granulats naturels (calcaire). Cela suppose donc que la durabilité des bétons de granulats de laitier EAF carbone est moins bonne que celle des bétons de granulats naturels. Par contre, dans [PAPA10] et [MASL03] l'utilisation des granulats de laitier EAF carbone diminue la porosité et l'absorption d'eau des bétons et permet d'envisager une durabilité plus favorable pour les bétons de granulats de laitier EAF carbone.

La profondeur de pénétration d'eau sous pression dans les différents bétons a été mesurée suivant la norme EN 12390-8 dans certaines études. Les résultats sont également contradictoires. Selon [PAPA10], la profondeur de pénétration d'eau sous pression est identique pour les bétons de granulats naturels et pour les bétons de granulats de laitier EAF carbone (15mm). Pour [MANS06] la profondeur de pénétration d'eau sous pression déterminée est plus importante (45 mm) pour les bétons de granulats de laitier EAF carbone que pour les bétons de granulats naturels (32mm).

3-3-2- Les essais de vieillissement accéléré

L'objectif de cet essai est de provoquer l'hydratation de la chaux et de la magnésie libres présentes dans les granulats. Il est dans la plupart du temps réalisé avec de l'eau chaude suivant la norme ASTM D-4792 « standard test method for potential expansion of aggregates from hydration reactions ». Après stockage pendant 28 jours dans une chambre humide, les éprouvettes de béton sont maintenues sous l'eau à une température de 70°C pendant 32 jours. Elles sont ensuite stockées à l'air libre pendant 90 jours sans être directement exposées au soleil et à la pluie.

Les résultats obtenus par [MANS06] montrent une légère augmentation de la résistance à la compression des bétons. Cette augmentation de la résistance à la compression est plus importante pour les bétons de granulats de laitier EAF carbone qui présentent de surcroît des efflorescences à leur surface. [PELL13] décrit des observations analogues et précise que ces efflorescences de poudre blanche sont des hydroxydes de magnésium et de calcium (Figure I-23).



Figure I- 23 : Efflorescence de poudre blanche à la surface des bétons de granulats de laitier EAF carbone après l'essai de vieillissement accéléré [PELL13]

Le tableau I-14 montre la résistance à la compression et l'état de la surface des éprouvettes de bétons de granulats de laitier EAF carbone.

Etudes	Type de granulats		Résistance à la compression (MPa)		Aspect de la surface
	Granulats fins	Gros granulats	Avant	Après	
[MANS06]	Calcaire	Calcaire	38,5	39,6	Bon
	Calcaire	Laitier EAF carbone	33,7	35,9	Présence de flocons
[PELL13]	Sable naturel	Granulat naturel	44,63	54,50	Bon
	Sable naturel	Laitier EAF carbone	45,10	53,19	Efflorescence de poudre blanche

Tableau I- 14 : Propriétés des bétons de granulats de laitier EAF carbone et des bétons de granulats calcaires après l'essai de vieillissement accéléré

Un autre essai de vieillissement accéléré est l'essai d'autoclave. Il est mené sur des éprouvettes cubiques âgées de 28 jours selon la norme ASTM C151 « Standard test method for Autoclave Expansion of Hydraulic Cement ». Selon [MANS06], les résultats montrent que les bétons de granulats de laitier EAF perdent moins de résistance à la compression que les bétons de granulats calcaires après l'essai autoclave (38 % contre 52 %).

3-3-3- Essai de gel et dégel

L'essai de gel et dégel est mené par [MANS06] et [PELL09] sur les bétons de granulats de laitier EAF carbone selon les étapes décrites ci-dessous :

- 25 cycles de gel et dégel après 28 jours de conservation,
- Immersion dans l'eau à 4°C pendant 6 heures,
- Exposition à -17 °C pendant 18 heures,
- Mesure des résistances à la compression.

Les résultats ont montré que les bétons de granulats de laitier EAF carbone résistent moins au gel/dégel que les bétons de granulats calcaires. Dans [MANS06], leur perte de résistance à la compression est de 39 % contre 15 % pour les bétons de granulats calcaires. Cela est dû au fait que les bétons de granulats de laitier EAF carbone sont plus poreux que les bétons de granulats calcaires. Dans [PELL09], la perte de résistance à la compression des bétons de granulats de laitier EAF au carbone, après l'essai de gel et dégel, est de 7 % alors que les bétons de granulats calcaires gagnent 11 % de résistance. Le tableau I-15 montre l'évolution des résistances à la compression des bétons de granulats de laitier EAF carbone après l'essai de gel et dégel.

Etudes	Type de granulats		Résistance à la compression (MPa)		Evolution de la résistance (%)
	Granulats fins	Gros granulats	Avant	Après	
[MANS06]	<i>Calcaire</i>	<i>Calcaire</i>	38,5	32,7	-15
	<i>Calcaire</i>	<i>Laitier EAF carbone</i>	33,7	20,6	-39
[PELL09]	<i>Sable naturel</i>	<i>Granulat naturel</i>	30,4	33,9	11,53
	<i>Sable naturel + Laitier</i>	<i>Laitier EAF carbone</i>	44,4	41,2	-7,28

Tableau I- 15 : Propriétés des bétons de granulats de laitier EAF carbone après l'essai de gel et dégel

4- Conclusion

Les différents laitiers sidérurgiques existants et l'évolution de leur production en France ces dix dernières années sont présentés dans la première partie de cette synthèse bibliographique. En 2012, 5 millions de tonnes de ces laitiers sont produits en France et montrent l'importance d'une valorisation régulière de ces coproduits de l'industrie sidérurgique. Pendant longtemps et pour des raisons environnementales (teneur en chrome) et minéralogiques (désintégration du silicate bicalcique dans le laitier AOD), les laitiers issus de l'élaboration d'aciers inoxydables ont été les moins valorisés. Aujourd'hui plusieurs techniques permettent de s'affranchir de ses contraintes environnementales et minéralogiques et de rendre valorisables ces laitiers issus de l'élaboration d'aciers inoxydables.

Compte tenu de leurs caractéristiques physiques et mécaniques, l'utilisation de des laitiers EAF inox et AOD comme granulats dans le béton pourrait être tout à fait adaptée. Néanmoins, les bétons de granulats de laitiers EAF inox et AOD n'ont pas fait, à ce jour, l'objet d'études publiées contrairement aux bétons de granulats de laitiers EAF carbone avec lesquels, ils pourraient présenter des similitudes. Les bétons de granulats de laitier EAF carbone sont plus denses et ont en général une résistance à la compression similaire à celle des bétons de granulats naturels. Ils développent aussi un module d'Young plus élevé et une meilleure ténacité grâce aux bonnes caractéristiques physiques et mécaniques des granulats de laitier EAF carbone. Selon la plupart des études publiées, la durabilité des bétons de granulats de laitier EAF carbone serait moins bonne que celle des bétons de granulats naturels. Les bétons de granulats de laitier EAF carbone résistent moins au gel et dégel et aux essais de vieillissement accéléré (hydratation de la chaux et de la magnésie libre et essai autoclave) que les bétons de granulats calcaires. Toutefois l'influence de l'utilisation des granulats de laitier EAF carbone sur la porosité, véritable indicateur de durabilité des bétons varie selon les auteurs. Pour certains auteurs, les bétons de granulats de laitier EAF carbone sont plus poreux que les bétons de granulats naturels tandis que d'autres montrent l'inverse.

Les rares études publiées sur les laitiers de la filière inox montrent que la composition minéralogique des granulats de laitier EAF inox est similaire à celle des granulats de laitier EAF carbone. Les principales phases minérales présentes dans ces deux types de laitier sont, pour la plupart, identiques. Mais les phases contenant du fer sont beaucoup moins présentes dans les laitiers inox que dans les laitiers carbone. La très faible teneur en oxyde de fer des granulats de laitier EAF inox justifie leur plus

faible densité par rapport aux granulats de laitier EAF carbone. Le rapport CaO/SiO_2 des laitiers EAF inox varie de 1.4 à 2 selon les études. En ce qui concerne les composants pouvant développer une instabilité chimique, le CaO et le MgO libres sont présents en très faible quantité dans le laitier EAF carbone et seule une très faible quantité de CaO libre est décelée dans les laitiers EAF inox. Le silicate bicalcique est minoritaire dans ces deux laitiers et se présente selon certains auteurs, sous forme β dans le laitier EAF carbone et γ dans le laitier EAF inox. Le laitier AOD est également très peu étudié dans la littérature. La composition minéralogique du laitier AOD est fondamentalement différente de celles des deux types de granulats de laitier EAF (carbone et inox). Le laitier AOD est essentiellement composé de silicate bicalcique sous sa forme γ , de bredigite, de merwinite, de fluorite et des minéraux instables comme le CaO libre et le MgO libre (périclase). La forme γ du silicate bicalcique donne à ce laitier un aspect pulvérulent. Aujourd'hui, il est possible de stabiliser durablement ce laitier et de le rendre solide pour une utilisation comme granulats.

Au vu de cet état d'art, il semble tout d'abord nécessaire de réaliser une étude minéralogique détaillée de ces laitiers qui ont jusqu'alors été peu étudiés. Les phases minérales pouvant conduire à une instabilité chimique devront être mises en évidence. Leur valorisation sous forme de granulats dans le béton nécessite de plus la vérification de différentes propriétés physiques et caractéristiques chimiques. A notre connaissance, il n'existe pas d'études spécifiques sur des bétons composés de granulats de laitier inox. Les études sur les laitiers EAF carbone ne peuvent être transposées telles quelles pour formuler les bétons EAF inox puisque la composition chimique de ces deux types de laitiers diffère notamment par leur pourcentage d'oxyde de fer.

Les compositions chimiques et minéralogiques des laitiers EAF et AOD étant différentes l'étude sur les formulations de bétons portera tout d'abord sur chacun des deux granulats puis sur un mélange dans des quantités représentatives d'une production moyenne d'UGITECH. Ces premiers résultats sur les bétons de granulats de laitier inox en termes de propriétés physiques et mécaniques, d'indicateurs de durabilité et de stabilité dimensionnelle pourront permettre une meilleure valorisation de ces co-produits.

Chapitre II

Granulats de laitiers EAF inox et AOD stabilisé : caractérisation et conformité pour une utilisation dans le béton

Pour être utilisé dans la fabrication du béton, tout granulats (naturel, artificiel ou recyclé) doit satisfaire à des critères spécifiés dans la norme européenne EN 12620 ou dans la norme américaine ASTM C33. Aujourd'hui, les granulats de laitiers EAF inox et AOD stabilisé ne sont pas spécifiquement définis dans ces normes mais rentrent, en ce qui concerne la norme EN 12620, dans la catégorie « granulats artificiels ».

Dans ce chapitre, nous présentons tout d'abord le processus de production par UGITECH des granulats de laitier EAF inox et des granulats de laitier AOD stabilisé. Les caractéristiques géométriques, physico-chimiques et mécaniques de ces granulats de laitier sont déterminées et analysées afin de vérifier leur conformité selon la norme EN 12620 pour une utilisation dans la fabrication du béton.

Sommaire

1- Production des granulats de laitiers EAF inox et AOD stabilisé	69
1-1- Les collectes.....	69
1-2- Le refroidissement.....	71
1-3- La maturation	72
1-4- Le concassage et/ou le criblage.....	72
2- Statut et valorisation des laitiers EAF inox et AOD.....	74
2-1- Statuts.....	74
2-2- Valorisation	74
3- Propriétés géométriques, physiques et mécaniques des granulats de laitiers EAF inox et AOD stabilisé	76
3-1- Forme et aspect	76
3-2- Granulométrie	76
3-3- Densité, coefficient d'absorption d'eau et porosité à l'eau.....	78
3-4- Sensibilité aux cycles de gel - dégel des granulats de laitiers EAF inox et AOD stabilisé	80
3-5- Résistance à la fragmentation des granulats de laitiers EAF inox et AOD stabilisé : Coefficient de Los Angeles des granulats.....	80
4- Caractéristiques chimiques des granulats de laitiers EAF inox et AOD stabilisé.....	81
4-1- Teneur en sels de chlorure solubles dans l'eau	82
4-2- Teneur en soufre total	83
4-3- Teneur en sulfates solubles dans l'acide	84
4-4- Teneur en chaux libre.....	85
5- Récapitulatif de l'étude de conformité des granulats de laitiers EAF inox et des granulats de laitier AOD stabilisé pour une utilisation dans le béton.....	86
6- Conclusion	91

1- Production des granulats de laitiers EAF inox et AOD stabilisé

Pour chaque tonne d'acier inoxydable produite, 120 kilogrammes de granulats de laitier AOD et 70 kilogramme de granulats EAF inox sont générées en moyenne. Les laitiers d'élaboration d'aciers inoxydables (EAF inox et AOD stabilisé) utilisés dans cette étude sont issus de la production du site sidérurgique UGITECH, à Ugine (73). Sur ce site, le processus d'obtention des granulats de laitier correspond à celui de la figure II-1. Il comprend quatre phases : la collecte des laitiers, le refroidissement, la mise en stock pour maturation avec ou sans arrosage, puis le concassage et/ou criblage.

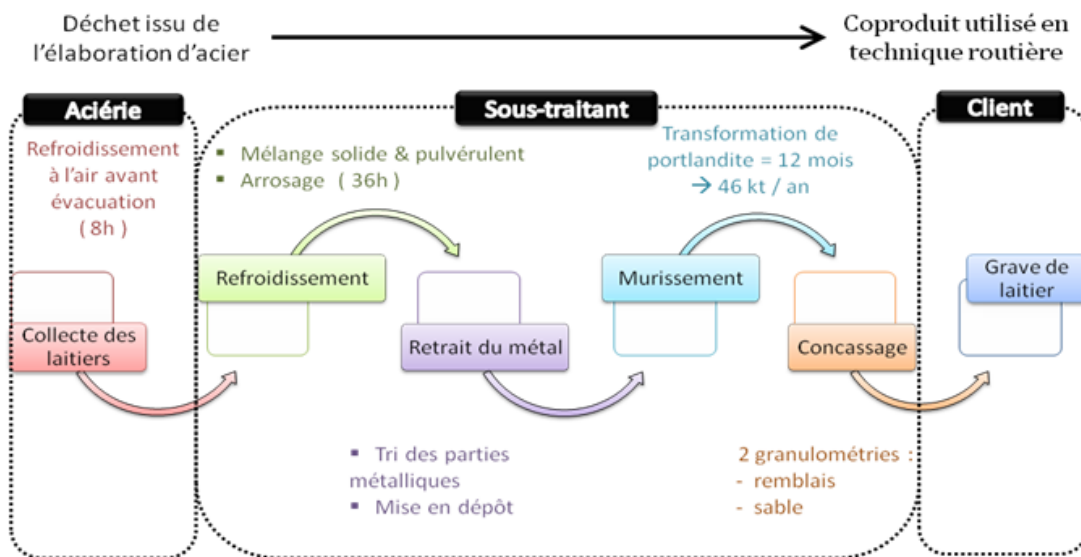


Figure II- 1 : Processus de production des granulats de laitier d'élaboration d'aciers inoxydables (UGITECH)

1-1- Les collectes

La première phase de l'obtention des granulats de laitier est la collecte du laitier.

Pendant la fabrication de l'acier inoxydable, le four électrique (Figure I-10) est alimenté par des ferrailles de récupération et des ferro-alliages ainsi que de la chaux et de la silice. Lorsque la fusion au four électrique est achevée, le métal liquide avec le laitier qui surnage sont versés dans une poche. La partie laitier de four électrique (EAF inox) est récupérée par surverse dans un cuvier. Un nouveau laitier est élaboré à partir d'ajout de chaux et de spath pour l'opération d'affinage au convertisseur AOD.

Le laitier qui sera récupéré par décrassage constitue le laitier AOD stabilisé (Figure II-2). Concernant le laitier AOD, une opération supplémentaire d'ajout de produit stabilisant est faite au moment de son versement dans le cuvier.



a- remplissage d'une poche



b- décrassage manuel de l'AOD



c- matériau pour protection du fond de cuvier



d- refroidissement à l'air du laitier

Figure II- 2 : Procédure de collecte des laitiers d'élaboration d'aciers inoxydables

Pendant la collecte, plusieurs types d'incidents sont à éviter :

- **Les projections de laitiers en dehors du cuvier** : si le cuvier est plein et que la température du laitier est supérieure à la normale, le laitier réagit et risque de se projeter en dehors du cuvier.

- **Les percées** : lorsque le cuvier contient une quantité importante de métal (>1t), sa température augmente et le contact « métal / métal » fissure le cuvier. De même, lorsque la température du laitier est trop élevée, on observe une déformation voire une percée.
- **Les collages** (fond de métal et collerette) : lorsque le laitier ne se déverse pas du cuvier.
- **Les fissures ou casses de tourillons** : elles sont liées au vieillissement du cuvier.

1-2- Le refroidissement

Le refroidissement est la deuxième phase du processus de production des granulats de laitiers EAF inox et AOD stabilisé.



Figure II- 3 : Arrosage des laitiers dans un box fermé

D’abord refroidis à l’air pendant 8 heures, les cuviers sont ensuite acheminés sur un crassier où ils sont déversés dans des boxes de refroidissement. Les laitiers subissent alors un arrosage à l’eau pendant quelques jours puis sont laissés à l’air libre afin de les sécher avant la vidange des boxes (Figure II-3). Les parties métalliques visibles dans les laitiers sont récupérées (en moyenne 350 à 500 kg par cuvier). Elles sont identifiées à l’aide d’un analyseur à métaux et réacheminées vers l’aciérie pour être réutilisées.

1-3- La maturation

La troisième phase du processus de production des laitiers est la maturation. Encore appelée murissement, elle a pour objectif de stabiliser les laitiers d'élaboration d'aciers inoxydables. Cette phase de maturation consiste à laisser les laitiers à l'air libre pendant environ un an (Figure II-4). Une couche de calcite CaCO_3 se forme autour de ces laitiers qui vont donc s'imperméabiliser (Figure II-5).



Figure II- 4 : Laitier issu de l'élaboration d'aciers inoxydables laissés à l'air libre pour maturation



Figure II- 5 : Granulat de laitier mûré (formation d'une couche de calcite)

1-4- Le concassage et/ou le criblage

Le processus de production des laitiers d'élaboration d'acier inoxydable se termine par le concassage ou le criblage (Figure II-6). L'objectif est de produire des granulats de laitier EAF inox et AOD stabilisé de granulométrie précise (sable ou

gravillon). Une nouvelle opération de retrait des particules métalliques est effectuée à cette étape.



Figure II- 6 : Installation de concassage

La figure II-7 montre la quantité de granulats de laitier EAF inox et AOD stabilisé générée par UGITECH pour 100 kilotonnes d'aciers inoxydables produites.

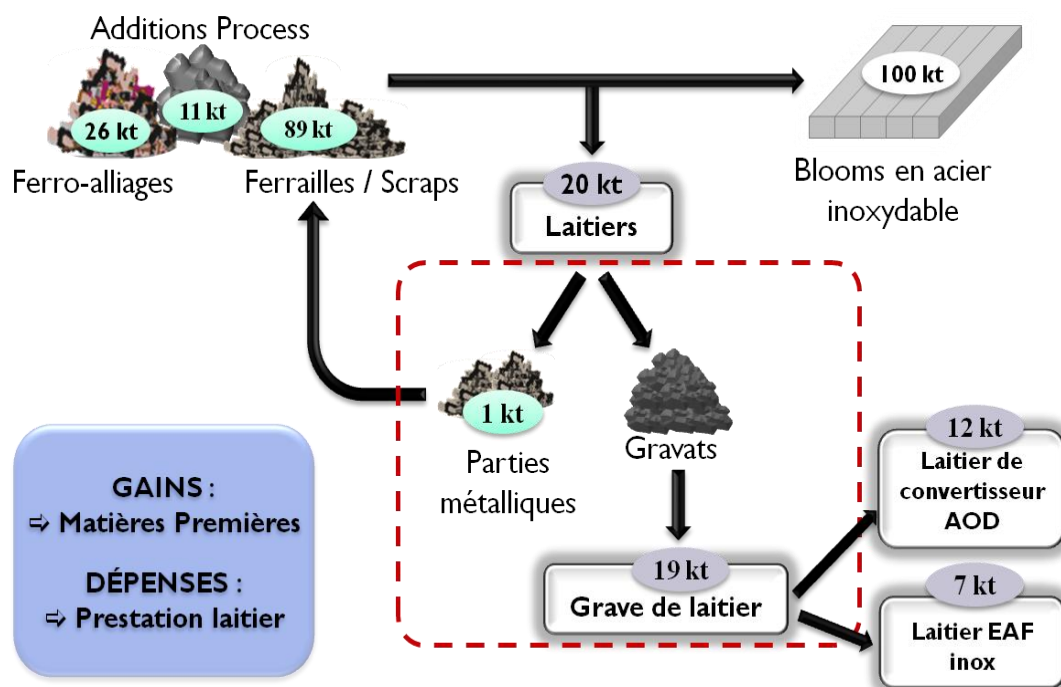


Figure II- 7 : Quantité des granulats de laitier EAF inox et AOD stabilisé produite par UGITECH

2- Statut et valorisation des laitiers EAF inox et AOD

L'utilisation d'un matériau dépend fortement de son statut. Pour les laitiers sidérurgiques, deux statuts existent : le statut « déchet » et le statut « produit ».

2-1- Statuts

La demande de classification des laitiers en déchet ou en produit est une décision stratégique que chaque site de production prend en fonction de ses propres intérêts. Les critères de décision sont : la pérennité du site, la capacité de stockage, la masse de production annuelle, les caractéristiques environnementales de la production et les recettes envisagées.

Ces dernières années, la réglementation n'a cessé de se renforcer dans le domaine de la protection de l'environnement. Le statut « déchet » des laitiers sidérurgiques est défini par le code de l'environnement en son article R541-8. Les laitiers y sont classés comme déchets non dangereux (DND). Ils doivent également être répertoriés dans la liste verte de l'annexe IX de la convention de Bale pour le transport et le transfert des déchets. Le maintien en statut déchet n'empêche pas aujourd'hui la valorisation des laitiers.

Le statut « produit » est une possibilité ouverte par la directive 2008/98/CE du parlement européen. Pour avoir ce statut, les laitiers devront préalablement être enregistrés sous le règlement Reach et « sortir du statut déchet ». La procédure est définie dans le décret n° 2012-602 du 30 Avril 2012. Le règlement Reach définit et évalue les risques pour les produits chimiques mis sur le marché.

2-2- Valorisation

En 2011, la production en France des laitiers issus de la fabrication des aciers inoxydables (EAF inox et AOD) et des aciers fortement alliés était, selon le Centre Technique et de Promotion des Laitiers sidérurgiques, de 231 000 tonnes. La figure II-8 montre l'état actuel de valorisation de ces laitiers d'aciérie en France et dans le reste du monde.

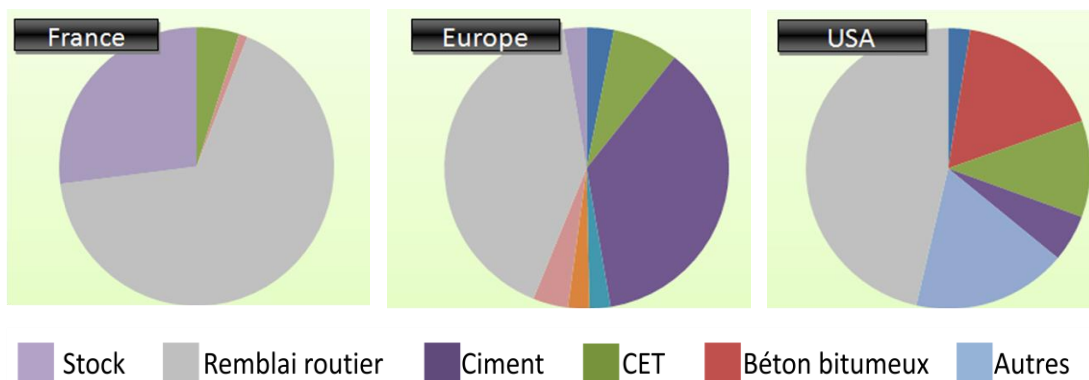


Figure II- 8 : Etat actuel de valorisation des laitiers d'élaboration d'aciers Inoxydables (source Ugitech)

En France, les laitiers issus de la fabrication d'aciers inoxydables sont essentiellement valorisés en construction routière, débouché fortement dépendant du contexte économique. La partie non valorisée des laitiers issus de la fabrication d'aciers inoxydables est stockée et traitée en CET (centre d'enfouissement technique). La situation est légèrement différente dans le reste de l'Europe et aux Etats-Unis où plusieurs autres voies de valorisations sont essayées : fabrication de ciment par exemple.

Les granulats de laitiers EAF inox et AOD stabilisé ne sont pas aujourd'hui valorisés dans la fabrication des bétons, alors qu'ils pourraient localement constituer une alternative intéressante à l'utilisation de granulats naturels. Valoriser les laitiers d'élaboration d'aciers inoxydables permettrait donc d'atteindre un double objectif : la préservation des ressources en granulats naturels et l'assurance d'une valorisation régulière et pérenne de ce type de laitier. Aujourd'hui, en Europe et donc en France, la norme EN 12620 régit d'une façon générale l'utilisation dans le béton des granulats de laitier d'aciérie considérés comme « granulats artificiels ». Cette norme ne prend pas en compte la variété des laitiers d'aciérie. La non valorisation des laitiers d'élaboration d'aciers inoxydables comme granulats dans le béton explique peut-être l'absence de normes pour règlementer cet usage. Réciproquement, le défaut de normalisation peut aussi expliquer l'absence de l'utilisation des granulats de laitiers d'élaboration d'aciers inoxydables dans la fabrication du béton.

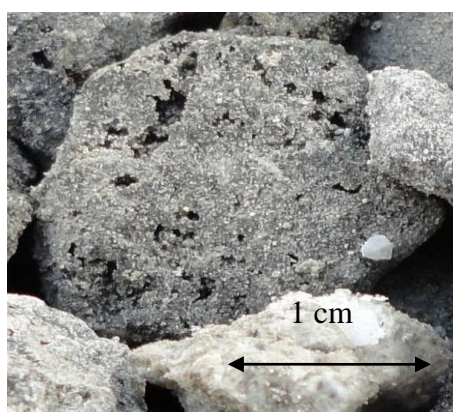
3- Propriétés géométriques, physiques et mécaniques des granulats de laitiers EAF inox et AOD stabilisé

Les propriétés géométriques des granulats de laitiers issus de l'élaboration d'aciers inoxydables (laitier EAF inox et laitier AOD stabilisé) sont déterminées suivant la norme EN 933-1 « Essai pour déterminer les caractéristiques géométriques des granulats » alors que les propriétés physiques et mécaniques des granulats sont déterminées suivant la norme NF EN 1097 « Essais pour déterminer les caractéristiques mécaniques et physiques des granulats ». Dans ce paragraphe, les caractéristiques des granulats de laitier EAF inox et des granulats de laitier AOD stabilisé sont décrites et comparées à celles d'un granulat silico-calcaire.

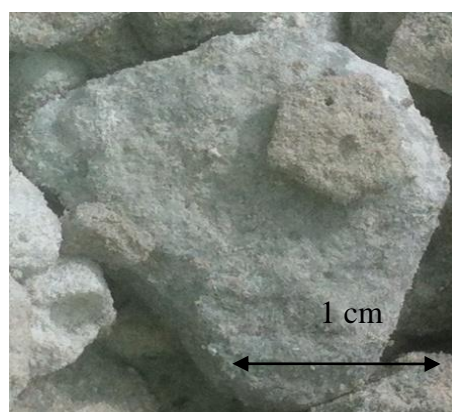
3-1- Forme et aspect

La forme des granulats est une propriété géométrique qui influence la compacité du mélange granulaire et par conséquent la résistance mécanique du béton. Comme la plupart des granulats artificiels, les granulats de laitier EAF inox et les granulats de laitier AOD stabilisé (par voie chimique) sont concassés et/ou criblés au moyen d'une installation de concassage. La forme de ces granulats est donc maîtrisée et peut être optimisée pour une utilisation dans le béton.

Les granulats de laitiers issus de l'élaboration d'aciers inoxydables ont des couleurs différentes : gris sombre ou noire pour les granulats de laitier EAF inox et vert claire pour les granulats de laitier AOD stabilisé (Figure II-9). Ces granulats de laitiers ont généralement une surface rugueuse. Ils ont un aspect hétérogène qui varie de compact à caverneux.



Granulat de laitier EAF inox



Granulat de laitier AOD stabilisé

Figure II- 9 : Aspect des granulats de laitiers d'aciérie inox

3-2- Granulométrie

Au laboratoire, l'analyse granulométrique est faite suivant la norme EN 933-1 « Détermination de la granularité – Analyse granulométrique par tamisage ». Une mauvaise granulométrie des granulats a une incidence sur l'ouvrabilité du béton et favorise l'apparition d'une ségrégation dans ce dernier. C'est pour cela que la norme EN 12620 « granulats pour bétons » spécifie les caractéristiques générales de granularité et de forme que doivent respecter les gravillons. Comme les granulats de laitier EAF inox et AOD stabilisés sont concassés, une tranche granulométrique étroite (4/22,4 mm) en conformité avec le fuseau de spécificité recommandée par la norme EN 12620 «Granulats pour béton », a donc été choisie pour l'étude (Figure II-10). Elles sont également continues.

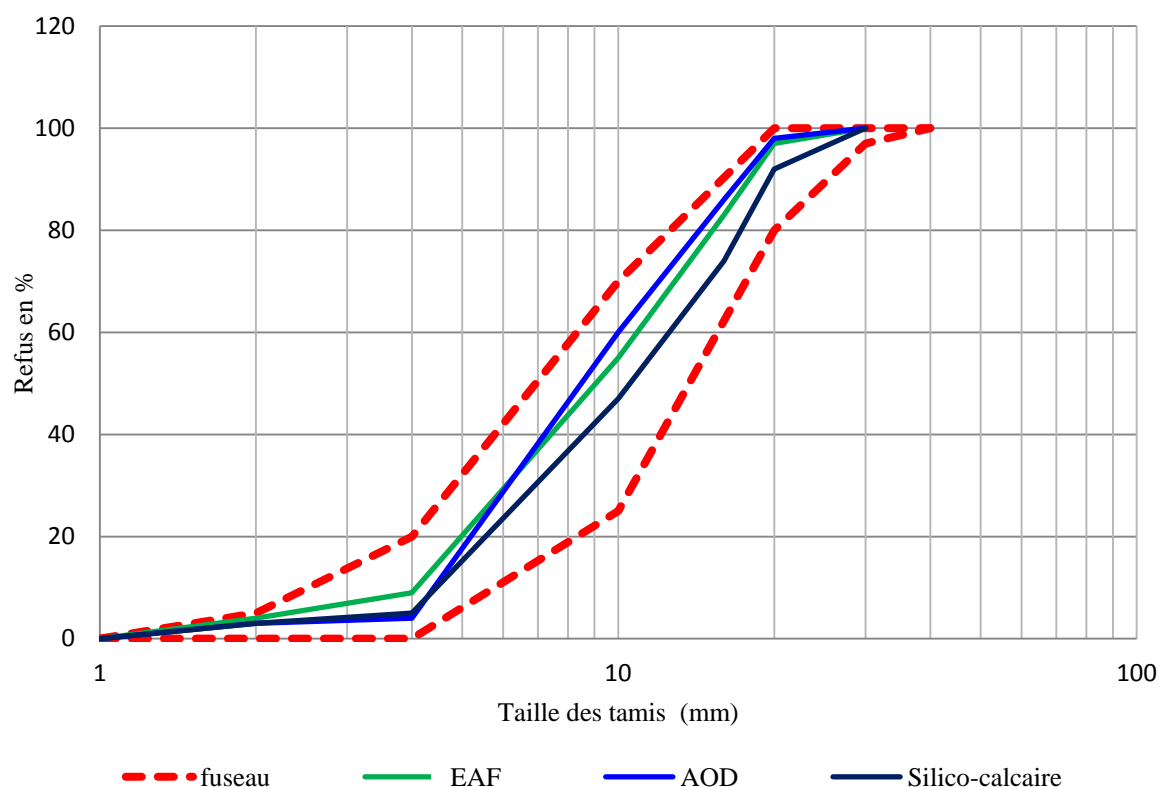


Figure II- 10 : Courbes granulométriques des granulats de laitiers d'élaboration d'aciers inoxydables

Les différentes courbes granulométriques ont permis de déterminer les coefficients d'uniformité $Cu = D_{60}/D_{10}$ (Tableau II-1) en fonction des diamètres des éléments correspondant à 10% (D_{10}) et 60% (D_{60}) de tamisat cumulé.

	Granulats silico-calcaires	Granulats de laitier EAF inox	Granulats de laitier AOD
Coefficient d'uniformité	2,7	2,6	2,3

Tableau II- 1 : Coefficient d'uniformité des granulats de laitiers EAF et AOD stabilisé

Le coefficient d'uniformité étant supérieur à 2, les granulométries des matériaux étudiés sont dites étalées.

3-3- Densité, coefficient d'absorption d'eau et porosité à l'eau

La densité et le coefficient d'absorption d'eau des granulats de laitiers issus de l'élaboration d'aciers inoxydables sont déterminés selon la norme EN 1097-6 « Détermination de la masse volumique réelle et du coefficient d'absorption d'eau des granulats ».

La densité déterminée dans cette étude est la densité réelle des granulats. Elle correspond au rapport entre la masse de l'échantillon séché en étuve et le volume qu'il occupe dans l'eau, y compris les pores fermés et ceux accessibles à l'eau. Le coefficient d'absorption d'eau est défini par le rapport de l'augmentation de masse d'un échantillon de granulats du fait de la pénétration d'eau dans les pores accessibles à l'eau à sa masse sèche (après passage à l'étuve).

La méthode de pycnomètre a été utilisée. Les granulats sont séchés dans l'étuve à 105°C jusqu'à masse constante. Après le séchage, ils sont immergés dans un récipient rempli d'eau pendant 24 heures. L'air occlus est éliminé du récipient rempli jusqu'à ras bord et recouvert avec une plaque en verre. La masse M_1 du pycnomètre est mesurée après séchage de ses parois extérieures. Par pesée du pycnomètre rempli d'eau sans les granulats, la masse M_2 est déterminée. Les granulats saturés sont ensuite égouttés pendant quelques minutes avant d'être séchés en surface à l'aide de chiffons et pesés (masse M_3). L'état « saturé surface sèche » est atteint lorsqu'on ne voit plus les films d'eau autour des granulats. Les granulats sont enfin séchés dans une étuve à 105°C jusqu'à masse constante puis pesés (masse M_4).

La densité réelle ρ_{rd} des granulats est obtenue par la formule suivante :

$$\rho_{rd} = \rho_w \frac{M_4}{M_4 - (M_1 - M_2)}$$

Le coefficient d'absorption d'eau WA_{24} des granulats est obtenu par la formule suivante :

$$WA_{24} = 100 \frac{(M_3 - M_4)}{M_4}$$

La porosité à l'eau P est déduite du coefficient d'absorption d'eau et de la densité réelle.

$$P = \rho_{rd} \times WA_{24}$$

Les résultats obtenus pour les granulats de laitier EAF inox et les granulats de laitier AOD stabilisé sont présentés dans le tableau II-2. Les valeurs présentées sont une moyenne obtenue sur 4 échantillons différents.

	Granulats silico-calcaires		Granulats EAF inox		Granulats AOD stabilisé		Observations
	Moyenne	Ecart type	Moyenne	Ecart type	Moyenne	Ecart type	
Densité ρ_{rd}	2,46	0,14	2,79	0,31	2,83	0,24	<i>Un matériau plus dense est généralement plus résistant</i>
Coefficient d'absorption WA_{24} (%)	1,7	0,18	2,57	0,39	2,96	0,41	<i>Mesure des pores accessibles à l'eau.</i>
Porosité P (%)	4,2	-	7,2	-	8,4	-	<i>Granulats de laitier plus poreux que les granulats silico-calcaires</i>

Tableau II- 2 : Densité réelle, porosité à l'eau et coefficient d'absorption d'eau des granulats de laitier EAF inox et AOD stabilisé

Les granulats de laitier issus de l'élaboration d'aciers inoxydables étudiés (EAF inox et AOD stabilisé) ont une densité plus élevée que celle des granulats silico-calcaires : 2,8 contre 2,5 pour ces derniers. Cette densité reste cependant moins élevée que celle des granulats de laitier issus de l'élaboration d'aciers carbonés (EAF carbone) qui ont fait l'objet de la plupart des travaux publiés sur l'utilisation des granulats de laitier issus de la filière électrique dans le béton [ABU12], [MANS06], [BESH03] et [PELL09]. Ces derniers ont une densité estimée en moyenne à 3,6 ; une densité élevée du fait de leur pourcentage plus élevé en oxydes métalliques.

Le coefficient d'absorption d'eau des granulats de laitiers issus de l'élaboration d'aciers inoxydables se révèle légèrement plus élevé que celui des granulats naturels

silico-calcaires : 2,6% pour les granulats de laitier EAF inox, 3,0% pour les granulats de laitier AOD stabilisé et 1,5 à 2,0% pour les granulats silico-calcaires. Il convient, dans la formulation de bétons de granulats de laitier, d'accorder une attention particulière à l'absorption de ces granulats, qui peut de surcroît montrer de fortes disparités (10,7 % selon [MANS06] et 0,7 % selon [ABU12]).

3-4- Sensibilité aux cycles de gel - dégel des granulats de laitiers EAF inox et AOD stabilisé

La résistance au gel-dégel des granulats est déterminée selon la norme EN 1367-1 « Détermination de la résistance au gel-dégel des granulats ». Elle peut également être estimée en fonction des coefficients d'absorption d'eau des granulats déterminés suivant la norme EN 1097-6. Lorsque le coefficient d'absorption d'eau du granulat est inférieur ou égal à 1%, le granulat peut être considéré comme résistant à l'action de gel et dégel. Toutefois, selon la norme EN 12620, nombre de granulats ayant une résistance au gel-dégel satisfaisante présentent des coefficients d'absorption d'eau supérieurs à 1%. Par exemple, le calcaire et le laitier de haut-fourneau offrent une résistance au gel-dégel adéquate bien qu'ils aient un coefficient d'absorption d'eau supérieur à 4% et 2% respectivement.

A partir des résultats présentés au tableau II-2, les granulats de laitier EAF inox et les granulats de laitier AOD stabilisé pourraient donc offrir une résistance au gel-dégel adéquate pour une utilisation dans le béton. Des essais de gel/dégels restent cependant à mener pour vérifier leur sensibilité.

3-5- Résistance à la fragmentation des granulats de laitiers EAF inox et AOD stabilisé : Coefficient de Los Angeles des granulats

Dans cette étude, la résistance à la fragmentation des granulats est déterminée par l'essai de Los Angeles. L'essai est fait suivant la norme NF EN 1097-2 « Méthodes pour la détermination de la résistance à la fragmentation des granulats ». Il s'agit de faire rouler dans un tambour rotatif (Figure II-11) un échantillon de granulat mélangé à des boulets d'acier et de déterminer la quantité de matériau retenu sur le tamis de 1,6 mm. La norme exige 500 tours à une vitesse constante de 31 à 33 tours par minute.

L'essai permet de calculer le coefficient de Los Angeles (LA) à partir de la formule suivante :

$$LA(\%) = \frac{5000-m}{50}, \text{ où } m \text{ est la masse en gramme de refus à } 1,6 \text{ mm.}$$



Figure II- 11 : Machine de Los Angeles : Tambour rotatif

Les résultats obtenus indiquent que les granulats de laitier d'élaboration d'aciers inoxydables étudiés ici (EAF inox et AOD stabilisé) développent également une très bonne résistance à la fragmentation (Tableau II-3) : leur coefficient de Los Angeles, mesuré sur la coupure 10-14, varie de 16 à 23. Ces valeurs placent ces granulats de laitiers d'aciérie électrique inox dans la « catégorie A » selon la norme EN 12620 « granulats pour béton » (Tableau II-11).

	Granulats silico-calcaires	Granulats de laitier EAF inox	Granulats de laitier AOD stabilisé
Coefficient de Los Angeles	30	23	16

Tableau II- 3 : Coefficient de Los Angeles des granulats de laitiers EAF inox et AOD stabilisé

Pour résumer l'ensemble des propriétés physiques mesurées, les granulats de laitier d'élaboration d'aciers inoxydables possèdent de bonnes caractéristiques mécaniques ($LA \leq 25$). Ils présentent la particularité d'être à la fois plus denses mais paradoxalement plus poreux qu'un granulats silico-calcaire. Ceci est lié à la présence d'oxydes métalliques dans la phase solide en ce qui concerne la densité et aux surfaces de granulats plus alvéolées en ce qui concerne la porosité.

4- Caractéristiques chimiques des granulats de laitiers EAF inox et AOD stabilisé

Pour les granulats utilisables dans le béton, la norme NF EN 12620 spécifie des valeurs limites pour les teneurs en soufre total et en sulfates solubles dans l'acide. Cette norme ne mentionne pas de valeur limite pour la teneur en chlorure soluble dans

l'eau mais plutôt des recommandations. Ces trois teneurs sont étudiés dans les trois paragraphes suivants.

4-1- Teneur en sels de chlorure solubles dans l'eau

Les sels de chlorure peuvent affecter le comportement de prise, de durcissement et de développement des résistances à l'état frais et aux jeunes âges des bétons. Ils peuvent également augmenter le risque d'efflorescences et le risque de corrosion des armatures (lorsque le béton est armé). Il est donc important de réduire au minimum la quantité de chlorures dans le béton frais et durci. Les sels de chlorure peuvent provenir des matériaux constituant le mélange du béton frais (eau, ciment, granulats) et/ou de l'exposition des structures (environnement marin). D'où l'intérêt de déterminer la teneur en sels de chlorure solubles dans les granulats pour béton. Plusieurs méthodes permettent de déterminer cette teneur : la méthode « par potentiométrie », la méthode de Mohr et la méthode de Volhard qui est la méthode de référence.

Dans le cadre de cette étude, les teneurs en sels de chlorure solubles dans l'eau des granulats de laitiers EAF inox et AOD stabilisé sont déterminées par la méthode de Volhard. Elle est décrite dans l'article 7 de la norme 1744-1 « Essais visant à déterminer les propriétés chimiques des granulats : analyse chimique ». Elle consiste à traiter à l'eau une éprouvette de granulats pour en extraire les ions chlorure. L'analyse du soluté repose sur le titrage de Volhard, en ajoutant à la solution contenant les chlorures un excès d'une solution de nitrate d'argent. Les teneurs en ions chlorure sont exprimés en pourcentage massique de granulats. Les échantillons sont prélevés conformément aux normes EN 932-1 et EN 932-2. Les valeurs mesurées sur les granulats de laitier EAF inox et granulats de laitier AOD stabilisé sont présentées dans le tableau II-4.

	Granulats de laitier EAF inox	Granulats de laitier AOD stabilisé	Recommandation norme EN 12620
Teneur en sels de chlorure solubles dans l'eau (%)	0,0005	0,0020	$\leq 0,01$

Tableau II- 4 : Teneur en sels de chlorure solubles dans l'eau des granulats de laitiers EAF inox et AOD stabilisé

Ces résultats indiquent que les granulats de laitier EAF inox et AOD stabilisé sont très pauvres en chlorures solubles dans l'eau. Les teneurs déterminées sont inférieures aux valeurs maximales exigées par la norme EN 12620. La norme EN

12620 recommande de tenir compte de la valeur obtenue dans le calcul de la teneur en chlorures des bétons.

La faible teneur en sels de chlorure solubles dans l'eau des granulats de laitier EAF inox et AOD stabilisé montre que les risques d'efflorescence et d'endommagement liés à la corrosion des aciers sont réduits. L'influence des sels de chlorure sur le comportement de prise, de durcissement et de développement des résistances aux jeunes âges des bétons est donc inexistante.

4-2- Teneur en soufre totale

La présence du soufre dans les granulats (si la teneur est élevée) peut favoriser la formation d'ettringite, nocive car provoquant un gonflement et à terme, une désagrégation du matériau. Le soufre peut également augmenter le risque de détérioration du parement des bétons et le risque de corrosion des armatures dans les bétons armés. La maîtrise de la teneur en soufre du béton est donc nécessaire pour assurer la durabilité des bétons et justifie la détermination de la teneur en soufre totale des granulats.

Dans le cadre de notre étude, la teneur en soufre totale des granulats de laitier EAF inox et des granulats de laitier AOD stabilisé est déterminée suivant l'article 11 de la norme 1744-1. Les échantillons, prélevés suivant les normes EN 932-1 et EN 932-2, sont traités au peroxyde d'hydrogène et à l'acide chlorhydrique pour oxyder en sulfates tous les composés du soufre présent. Les sulfates sont ensuite précipités en sulfate de baryum et pesés.

La teneur en soufre totale est exprimée en pourcentage en masse de granulats. Les résultats obtenus sur les granulats de laitiers issus de l'élaboration d'aciers inoxydables sont indiqués dans le tableau II-5. Ces valeurs peuvent être obtenues par attaque acide ou par combustion à température à élevée.

	Granulats de laitier EAF inox	Granulats de laitier AOD stabilisé
Teneur en soufre totale (%)	0,26	0,18

Tableau II- 5 : Teneur en soufre totale des granulats de laitiers EAF inox et AOD stabilisé

Les valeurs maximales requises par la norme EN 12620 ne concernent pas spécifiquement les laitiers issus de l'élaboration d'aciers inoxydables (Tableau II-6) mais sont largement supérieures aux teneurs en soufre totale déterminées dans cette étude (0,26% pour le laitier EAF inox et 0,18% pour le laitier AOD stabilisé). Ces faibles teneurs en soufre totales des laitiers issus de l'élaboration d'aciers inoxydables permettent de limiter les risques de formation d'ettringite dans les bétons, les risques de détérioration des parements des bétons ainsi que les risques de corrosion des armatures dans les bétons armés.

Granulats	Teneur en soufre total (Pourcentage massique)
Granulats autres que le laitier de haut-fourneau refroidi à l'air	≤ 1
Laitier de haut-fourneau refroidi à l'air	≤ 2

Tableau II- 6 : Valeur maximale de teneur en soufre total dans l'eau [EN 12620]

4-3- Teneur en sulfates solubles dans l'acide

La formation d'ettringite est également favorisée par les sulfates internes au béton. Si la teneur en sulfates est élevée, il y a un risque de rupture du béton par gonflement des granulats. Cela provoque une chute de résistance des bétons et influe sur leur durabilité. Les sulfates peuvent également perturber la prise du béton et les actions des adjuvants. D'où la nécessité de maîtriser la teneur en sulfates des constituants du béton donc des granulats. La norme EN 12620 « Granulats pour béton » fixe des limites de teneur en sulfates solubles dans l'acide des granulats (Tableau II-7).

Granulats	Teneur en sulfates solubles dans l'acide (Pourcentage massique)	Categorie AS
Granulats autres que le laitier de haut-fourneau refroidi à l'air	≤ 0.2	AS _{0,2}
	≤ 0.8	AS _{0,8}
	> 0.8	AS _{Declaré}
	Non requis	AS _{NR}
Laitier de haut-fourneau refroidi à l'air	≤ 1.0	AS _{I,0}
	> 1.0	AS _{Declaré}
	Non requis	AS _{NR}

Tableau II- 7 : Valeur maximale de teneur en sulfates solubles dans l'acide [EN 12620]

Dans cette étude, la teneur en sulfates solubles dans l'acide des granulats de laitier EAF inox et des granulats de laitier AOD stabilisé est déterminée suivant l'article 12 de la norme 1744-1. Les sulfates sont extraits des prises d'essai des granulats de laitier grâce à l'acide chlorhydrique dilué. La teneur en ions sulfate est déterminée par gravimétrie et exprimée en pourcentage de masse de granulat (Tableau II-8).

	Granulats de laitier EAF inox	Granulats de laitier AOD stabilisé
Teneur en sulfates solubles dans l'acide (%)	0,02	0,21

Tableau II- 8 : Teneur en sulfates solubles dans l'acide des granulats de laitiers EAF inox et AOD stabilisé

Les granulats de laitier EAF inox contiennent très peu de sulfates solubles dans l'acide (0,02%). et sont donc dans la meilleure catégorie ($AS_{0,2}$) selon la norme EN 12620. Ce qui n'est pas le cas des granulats de laitier AOD stabilisé qui contiennent dix fois plus de sulfates (0,21%) mais respectent les limites maximales recommandées par la norme EN 12620 (Tableau II-7). Ces différentes valeurs montrent que l'utilisation des granulats de laitier EAF inox et des granulats de laitier AOD stabilisé dans le béton ne favoriserait pas la formation d'ettringite et donc le risque de gonflement du fait de leur faible teneur en sulfates.

4-4- Teneur en chaux libre

L'hydratation et la carbonatation de la chaux libre (CaO libre) s'accompagnent d'une augmentation de volume. La teneur en chaux libre des granulats de laitier EAF inox et granulats de laitier AOD stabilisé doit être évaluée afin d'étudier leur stabilité volumique. Cela est d'autant plus important que, dans un béton, tout gonflement des granulats peut provoquer des fissurations radiales et transversales le long de l'interface granulat-matrice cimentaire.

Cette détermination de teneur en chaux libre des granulats de laitiers EAF inox et AOD stabilisé est menée suivant l'article 18 de la norme EN 1744-1. La chaux libre est extraite des échantillons de granulat de laitier broyé au moyen d'éthanediol chaud.

Les résultats sont indiqués dans le tableau II-9 et montrent une teneur en CaO libre faible pour les deux types de granulats de laitiers issus de l'élaboration d'aciers inoxydables.

	Granulats de laitier EAF inox	Granulats de laitier AOD stabilisé
Teneur en chaux libre (%)	0,07	0,07

Tableau II- 9 : Teneur en chaux libre des granulats de laitiers issus de l'élaboration d'aciers inoxydables

La teneur en CaO libre dans les granulats de laitier EAF inox et AOD stabilisé est inférieure à celle des laitiers d'aciérie de conversion (4 à 10%).

5- Récapitulatif de l'étude de conformité des granulats de laitiers EAF inox et des granulats de laitier AOD stabilisé pour une utilisation dans le béton

Selon la norme EN 12620 « Granulats pour bétons », les caractéristiques des granulats sont repérées par des codes A, B, C ou D. Un granulat est désigné par le code A, B, C ou D lorsque toutes ses caractéristiques sont respectivement de code indicé A, B, C ou D.

Pour les bétons courants, les granulats de code indicé A, B et C conviennent, ainsi que les granulats dont deux caractéristiques, au plus, sont de code indicé D. Lorsque la résistance caractéristique des bétons est inférieure à 16 MPa, plus de deux caractéristiques indicées D sont admises sous réserve de l'accord préalable de l'acquéreur.

Pour les bétons d'ouvrages d'art et de bâtiment, de résistance caractéristique est supérieure à 35 MPa (sur cylindres) ou à 45 MPa (sur cubes), les granulats de code indicé A conviennent. Certaines caractéristiques peuvent être de code indicé B. Deux, au plus, peuvent être de code indicé C ou D après étude ou référence.

Les résultats obtenus lors des analyses des granulats de laitier EAF inox et granulats de laitier AOD stabilisé sont regroupés dans le tableau suivant (Tableau II-10°). Les granulats de laitiers EAF inox et AOD stabilisé sont classés catégorie A pour leur résistance à la fragmentation, leur teneur en soufre total et en sulfates solubles dans l'eau. Ils sont classés catégorie B pour leur coefficient d'absorption d'eau.

Elément analysé	Caractéristique mesurée	Normes à utiliser	Catégorisation (limites indiquées dans la norme)		Résultats		Observations
			Catégorie	Valeurs recommandées	Laitier EAF inox	Laitier AOD stabilisé	
GRANULATS pour bétons	Masse volumique réelle	EN 1097-6	granulat léger	$< 2000 \text{ Kg / m}^3$	2790 kg/m ³	2830 kg/m ³	L'étude de conformité résumée dans ce tableau concernera donc les granulats ordinaires et denses
			Granulats ordinaire et dense	$\geq 2000 \text{ Kg / m}^3$			
	Los Angeles	EN 1097-2	Catégorie A	$LA \leq 30 \%$	23 %	16%	
			Catégories B et C	$30 \% \leq LA \leq 40 \%$			
			Catégorie D	$40 \% \leq LA \leq 50 \%$			
	Résistance au gel et dégel	EN 1097-6 EN 1367-1	Catégories A, B et C	Perte de masse $\leq 1\%$	-	-	Un granulat peut être considéré comme résistant au gel-dégel lorsque son coefficient d'absorption d'eau est inférieur ou égal à 1%.
				$1 \% \leq \text{Perte de masse} \leq 2 \%$			
				$2 \% \leq \text{Perte de masse} \leq 4 \%$			
			Catégorie D	Perte de masse $> 4 \%$ (Pas résistant au gel / dégel)			

Elément analysé	Caractéristique mesurée		Normes à utiliser	Catégorisation (limites indiquées dans la norme)			Résultats		Observations
				Catégorie	Valeurs limites		Laitier EAF inox	Laitier AOD stabilisé	
GRANULATS pour bétons	Granularité et teneur en fines	Granularité	NF EN 933-1	Catégories A, B et C	Passant à 2D	$\geq 100 \%$	100%	100%	Le fuseau de spécification est respecté
					Passant à 1,4D	$\geq 98 \%$	100%	100%	
					Passant à D	$\geq 90 \%$ et $\leq 99 \%$	95%	98%	
					Passant à D/2	$\geq 25 \%$ et $\leq 70 \%$	55%	47%	
					Passant à d	$\geq 0 \%$ et $\leq 15 \%$	9%	6%	
					Passant à d/2	$\leq 5 \%$	4%	3%	
		Catégorie D	Pas de spécifications						
		teneur en fines < 0,063 mm	NF EN 933-1	Catégories A, B, C et D	$f \leq 1,5 \%$	1,1%	1,4%		
	Aplatissement (FI)		NF EN 933-3	Catégorie A	$F_I \leq 20 \%$	-	-	Cette caractéristique n'est pas pertinente pour les granulats concassés	
				Catégorie B et C	$20 \% \leq F_I \leq 35 \%$				
Catégorie D				$35 \% \leq F_I \leq 50 \%$					

Élément analysé	Caractéristique mesurée	Normes à utiliser	Catégorisation (limites indiquées dans la norme)		Résultats		Observations
			Catégorie	Valeurs Limites / Valeurs spécifiées	Laitier EAF inox	Laitier AOD stabilisé	
GRANULATS pour bétons	Éléments coquilliers des gravillons d'origine marine	NF EN 933-7	Catégories A, B et C	$\leq 10 \%$	0%	0%	Les granulats de laitier ne sont pas d'origine marine
			Catégorie D	$\geq 10 \%$ (valeur à déclarer)			
	Boulettes d'argile	boulettes d'argile isolées par tri manuel	Toute catégorie	$\leq 1 \%$ (en masse sèche)	0%	0%	
	Absorption d'eau (W_A)	NF EN 1097-6	Catégorie A	$W_A \leq 2,5 \%$	2,60%	2,9%	L'absorption d'eau des granulats de laitier doit être prise en compte dans la formulation du béton
			Catégorie B	$2,5 \% < W_A \leq 5 \%$			
			Catégorie C	$5 \% < W_A \leq 6 \%$			
			Catégorie D	$W_A > 6 \%$			
	Impuretés prohibées	déterminées par tri manuel	Toute catégorie	$\leq 0,1 \%$ (en masse sèche)	0%	0%	

Elément analysé	Caractéristique mesurée	Normes à utiliser	Catégorisation (limites indiquées dans la norme)		Résultats		Observations
			Catégorie	Valeurs Limites / Valeurs spécifiées	Laitier EAF inox	Laitier AOD stabilisé	
GRANULATS pour bétons	Alcali-réaction	FD P 18-594, XP P 18-594 et LCP N°37	Toute catégorie	Voir FD 18-594 pour essais de qualification et critères d'interprétation des résultats	-	-	
	teneur en soufre total (S)	NF EN 1744-1	Catégorie A	$\leq 0,4 \%$	0,26 %	0,18 %	
			Catégories B et C	$0,4 \% < S < 1 \%$			
			Catégorie D	$S = 1$			
	teneur en sulfates solubles dans l'acide	NF EN 1744-1	Catégories A, B et C	$\leq 1 \%$	0,02 %	0,21 %	déterminée que si la teneur en soufre totale est supérieure à 0,08 %. Les limites données ici concernent exclusivement les laitiers
			Catégorie D	$> 1 \%$ (Valeur à déclarer)			
	teneur en chlorures solubles dans l'eau	NF EN 1744-1	Toute catégorie	$\leq 0,01 \%$	0,0005 %	0,0020 %	

Tableau II- 10 : Conformité des granulats de laitier d'aciérie pour une utilisation dans le béton

6- Conclusion

De forme concassée, les granulats de laitiers issus de l'élaboration d'aciers inoxydables possèdent une surface rugueuse et montre un aspect compact ou caverneux selon les grains. Ces caractéristiques expliquent en partie les différentes porosités et absorptions d'eau de ces granulats de laitier qui se révèlent plus élevées que celle des granulats silico-calcaires. Toutefois, cette forte porosité n'entraîne ni une baisse de la densité, ni une diminution de la résistance des granulats de laitier EAF inox et granulats de laitier AOD stabilisé.

En plus de leur densité supérieure à celle des granulats silico-calcaires, les granulats de laitier issus de l'élaboration d'aciers inoxydables possèdent de bonnes caractéristiques mécaniques avec un coefficient de Los Angeles inférieur à 25. Cette bonne résistance à la fragmentation place les granulats de laitiers EAF inox et AOD stabilisé dans la meilleure catégorie selon la norme EN 12620. Ces granulats de laitier présentent donc la particularité d'être à la fois plus denses mais paradoxalement plus poreux qu'un granulats silico-calcaire. Ceci est lié d'une part à la présence d'oxydes métalliques dans leur phase solide et d'autre part à des surfaces de granulats plus alvéolées.

En ce qui concerne la vérification des caractéristiques chimique des granulats de laitier EAF inox et des granulats de laitier AOD stabilisé, les teneurs maximales recommandées par la norme EN 12620 pour une utilisation dans le béton ne sont pas dépassées. Les faibles teneurs en soufre total et en sulfates solubles dans l'eau des granulats de laitiers issus de l'élaboration d'aciers inoxydables permettent de limiter les risques de formation d'ettringite et de gonflement du béton lié aux sulfates. La faible teneur de ces granulats de laitier en sels de chlorure solubles dans l'eau permet de limiter les risques d'efflorescence et d'endommagement liés à la corrosion des aciers. Les teneurs en chaux libre des granulats de laitiers EAF inox et AOD stabilisé sont également très faibles et écartent les risques de réactions expansives dues à la chaux. Une autre caractéristique chimique sensible pour les laitiers d'aciérie est la présence de silicate bicalcique instable. L'étude sur la désintégration des silicates bicalcique est intégrée dans le chapitre suivant qui concernera l'étude détaillée de la composition minéralogique. La très bonne cristallisation des granulats de laitiers EAF inox et AOD stabilisé diminue les risques de réactions d'alcali-silice.

Par leurs caractéristiques géométriques, physiques, mécaniques et chimiques, les granulats de laitiers issus de l'élaboration d'aciers inoxydables satisfont aux

critères de la norme EN 12620 vérifiés dans cette étude. L'utilisation des granulats de laitier EAF inox et des granulats de laitier AOD stabilisé dans la fabrication du béton peut être envisagée.

Chapitre III

Stabilité des granulats de laitier EAF inox et des granulats de laitier AOD stabilisé : étude minéralogique

Les caractéristiques intrinsèques des granulats dépendent en partie de leur nature minéralogique. Les laitiers d'aciérie peuvent contenir des minéraux expansifs. Les objectifs de ce chapitre sont donc multiples. Il s'agira dans un premier temps de déterminer la composition minéralogique des granulats de laitiers issus de l'élaboration d'aciers inoxydables, afin d'identifier certaines phases minérales instables. Ensuite, nous étudierons l'homogénéité (variabilité minéralogique) de ces granulats de laitiers issus de l'élaboration d'aciers inoxydables. La composition des phases minérales et l'arrangement des grains seront précisés en fonction des différentes familles de granulats précédemment mises en évidence.

Sommaire

1- Démarche de l'étude minéralogique	97
2- Composition chimique élémentaire	98
3- Analyse par diffractométrie de rayons X	99
3-1- Préparation des échantillons et démarche expérimentale	99
3-2- Résultats des analyses DRX.....	99
4- Répartition des granulats de laitier EAF inox et granulat de laitier AOD stabilisé suivant leur fluorescence sous lampes à rayons ultraviolets.....	102
5- Analyse par microscope électronique à balayage et par spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie	104
5-1- Préparation des échantillons pour observation.....	105
5-2- Interprétation des résultats des analyses MEB et EDS	106
5-2-1- Granulat de laitier EAF inox.....	107
5-2-2- Granulat de laitier AOD stabilisé	114
6- Discussion sur les phases minérales pouvant entraîner l'instabilité volumique des laitiers.....	117
7- Conclusion.....	118

1- Démarche de l'étude minéralogique

L'étude minéralogique est menée suivant trois étapes.

Dans une première étape, les différentes phases minérales présentes dans les granulats de laitier EAF inox et dans les granulats de laitier AOD stabilisé sont déterminées par diffractométrie de rayons X (DRX). Il s'agit ici d'avoir une idée globale des minéraux présents. A cette étape aucune information n'est obtenue sur la proportion de ces différentes phases minérales ni sur leur répartition dans les granulats. Les phases minérales en faible proportion ne peuvent pas non plus être identifiées par la DRX.

Dans la deuxième étape de l'étude minéralogique, la nature (composition) potentiellement fluctuante des granulats de laitiers issus de l'élaboration d'aciers inoxydables est analysée. Pour cela, la fluorescence sous ultraviolet des granulats de laitiers EAF inox et AOD stabilisé est utilisée comme un moyen simple et rapide pour les séparer en groupes de propriétés minéralogiques proches. Cette méthode est inspirée de celle utilisée dans la norme EN 1744-1 « Détermination des propriétés chimiques des granulats » pour étudier la désintégration du silicate bicalcique (Ca_2SiO_4) du laitier de haut fourneau refroidi à l'air. Les lampes à rayons ultraviolets (UV) sont utilisées. Les laitiers étant considérés comme instables par la norme s'ils brillent jaune ou bronze sous UV long. Afin d'obtenir une caractérisation plus large de la minéralogie et de pouvoir identifier plus facilement d'autres phases minérales, deux longueurs d'ondes UV sont utilisées, UV court (254 nm) et UV long (365 nm) [ADEG13d]. Cette étape de l'analyse minéralogique permet d'obtenir une cartographie des variations minéralogiques des granulats de laitiers EAF inox et AOD stabilisé et favorise un échantillonnage des granulats plus représentatif que celui des analyses minéralogiques et chimiques usuelles.

Dans la troisième étape, des observations par microscope électronique à balayage (MEB) et analyses par spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie (EDS) sont menées sur chaque groupe de granulats identifié à la deuxième étape. Ceci tout d'abord afin de vérifier s'il y a une corrélation entre le brillant « jaune ou orange » sous ultraviolet et la présence de γ - Ca_2SiO_4 . Ensuite, la composition des phases minérales responsables des différentes couleurs observées à l'ultraviolet est déterminée. La taille de ces phases minérales et leur répartition dans les granulats sont aussi observées. Une corrélation peut être établie entre les couleurs observées et les minéraux identifiés à la première étape de l'analyse minéralogique.

2- Composition chimique élémentaire

L'analyse par fluorescence X a été réalisée pour déterminer la composition chimique élémentaire des laitiers étudiés (EAF inox et AOD stabilisé).

Il s'agit de placer l'échantillon à analyser sous un faisceau de rayons X. L'échantillon entre en résonance et réémet lui-même des rayons X qui lui sont propres : c'est la fluorescence. Les pics observés sur les spectres obtenus indiquent les éléments présents dans l'échantillon. Les résultats obtenus sur les granulats de laitiers étudiés (346 coulées pour le laitier EAF inox et 40 coulées pour le laitier AOD stabilisé) sont présentés dans le tableau III-1.

Eléments	Laitier EAF inox		Laitier AOD stabilisé	
	Moyenne (%)	Ecart-type (%)	Moyenne (%)	Ecart-type(%)
CaO	41,73	3,96	58,41	3,98
SiO ₂	34,73	2,73	26,35	2,35
MgO	9,06	2,00	2,06	0,49
Al ₂ O ₃	6,26	2,37	2,06	1,92
Cr ₂ O ₃	3,48	2,90	0,25	0,26
MnO	2,15	1,04	0,14	0,16
TiO ₂	2,19	0,90	0,16	0,10
FeO	0,54	0,50	0,20	0,17
CaF ₂	-	-	9,38	2,50
Total	100,14	2,30	98,99	3,44

Tableau III- 1 : Composition chimique des granulats de laitiers EAF inox et AOD stabilisé (UGITECH)

La silice (SiO₂) et la chaux (CaO) sont les éléments prépondérants dans ces granulats de laitier (environ 80 % de la composition chimique totale). L'indice de basicité (rapport Ca/Si) des granulats de laitier AOD stabilisé s'élève à 2,3 alors que celui des granulats de laitier EAF inox est de l'ordre de 1,3. Ces indices de basicité donnent une indication sur la composition minéralogique de ces laitiers par exemple la présence possible de silicate bicalcique (Ca₂SiO₄) dans le laitier AOD.

3- Analyse par diffractométrie de rayons X

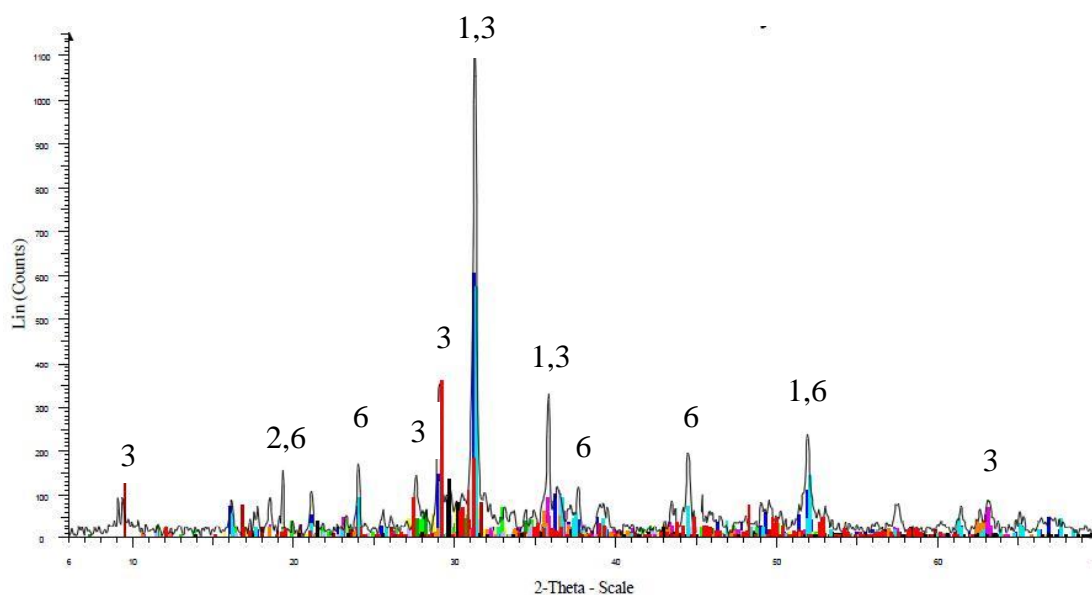
La diffraction de rayons X (DRX) est une technique d'analyse basée sur le principe suivant : un faisceau de rayons X monochromatiques incident est diffracté par l'échantillon à certains angles spécifiques. L'enregistrement du signal par un détecteur adapté permet de visualiser les angles et intensités de pics de diffraction obtenus. L'interprétation de ces pics permet l'identification des composés en présence.

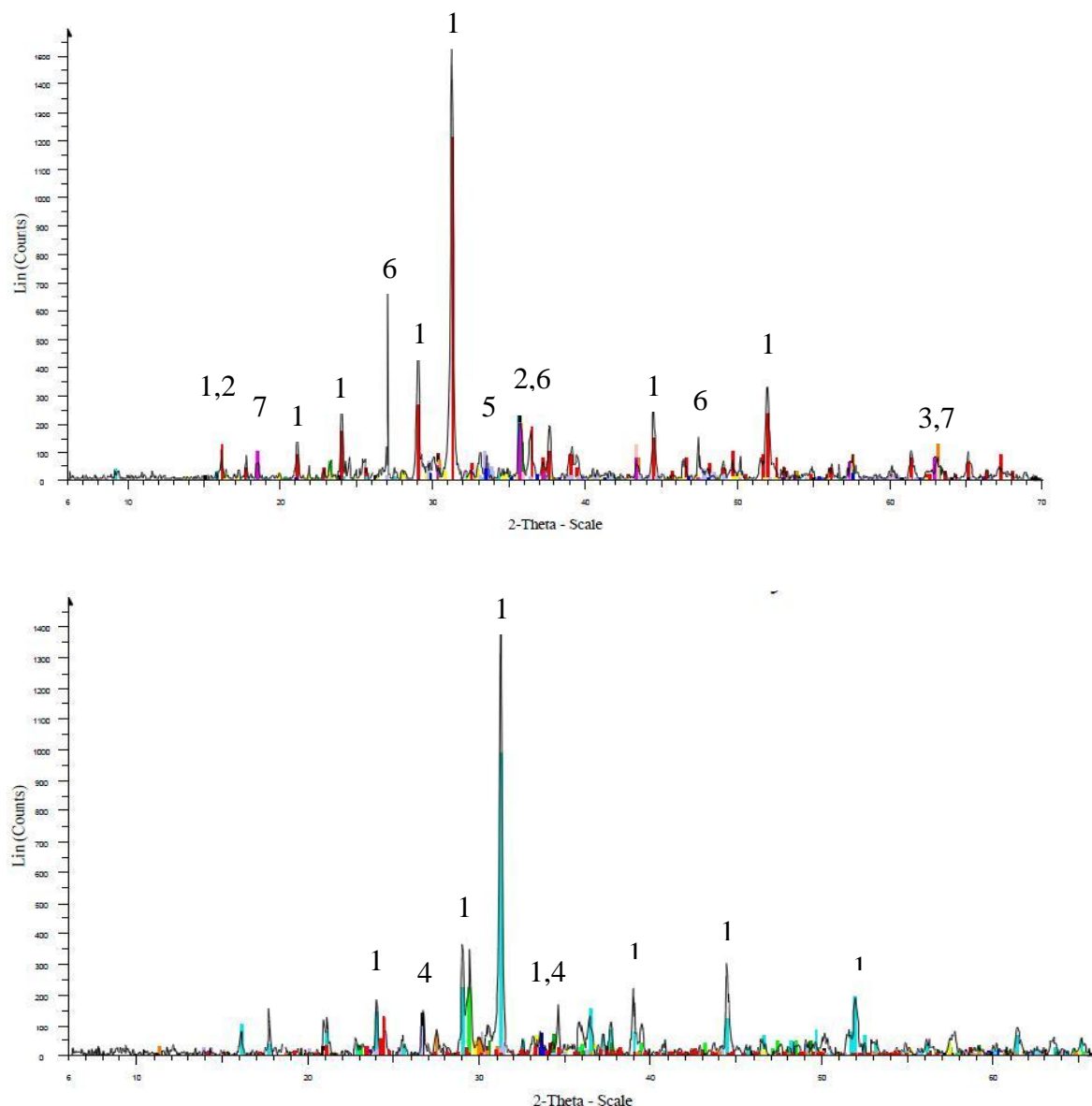
3-1- Préparation des échantillons et démarche expérimentale

Dans le cadre de cette étude, les échantillons sont les granulats de laitier EAF inox et granulats de laitier AOD stabilisé. Ils sont prélevés suivant la norme EN 932-1. Cinq échantillons de granulats de laitier EAF inox et sept échantillons de granulats de laitier AOD stabilisé ont été testés. Les échantillons sont séchés à l'étuve jusqu'à masse constante et rendus sous forme de poudre à l'aide d'un vibro-broyeur. Le laitier EAF inox a été analysé sur le diffractomètre PHILIPS utilisant des radiations cuivre $K\alpha$ et le laitier AOD stabilisé a été analysé sur le diffractomètre SEIFERT XRD3003. L'indexation des raies de diffraction est faite avec le logiciel EVA.

3-2- Résultats des analyses DRX

La figure III-1 montre la composition minéralogique de granulats de laitier EAF inox obtenue par DRX. Les trois diffractogrammes présentés montrent la diversité de la minéralogie au sein des granulats de laitier EAF inox prélevés.





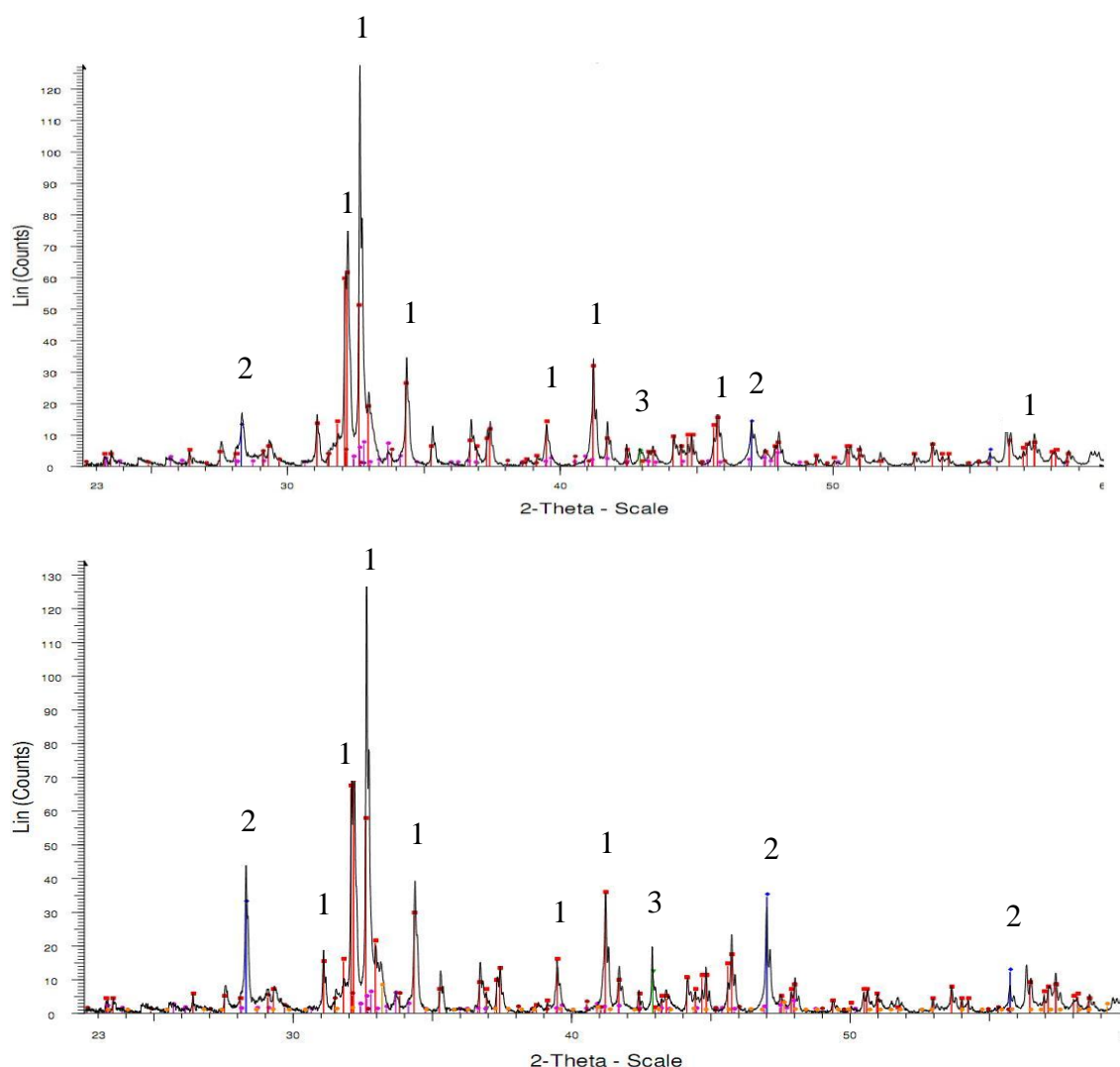
- 1- Akermanite - syn - $\text{Ca}_2\text{Mg}(\text{Si}_2\text{O}_7)$ - Y: 58.93 % - d x by: 1. - WL: 1.54056
- 2- Rankinite - $\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7$ - Y: 10.68 % - d x by: 1. - WL: 1.54056
- 3- Cuspidine - $\text{Ca}_4\text{Si}_2\text{O}_7\text{F}_2$ - Y: 44.01 % - d x by: 1. - WL: 1.54056
- 4- Perovskite - CaTiO_3 - Y: 4.31 % - d x by: 1. - WL: 1.54056
- 5- Andratite - $\text{CaFe}_2(\text{SiO}_4)_3$ - Y: 9.17 % - d x by: 1. - WL: 1.54056
- 6- Merwinite - $\text{CaMg}(\text{SiO}_4)_2$ - Y: 6.25 % - d x by: 1. - WL: 1.54056
- 7- Spinel de Chrome - $\text{CaMg}(\text{SiO}_4)_2$ - Y: 6.25 % - d x by: 1. - WL: 1.54056

Figure III- 1 : Diagrammes de diffraction obtenus pour le laitier EAF inox

Les résultats indiquent que les granulats de laitier EAF inox contiennent en phases majoritaires de l'akermanite $\text{Ca}_2\text{Mg}(\text{Si}_2\text{O}_7)$ et de la merwinite $\text{Ca}_3\text{Mg}(\text{SiO}_4)_2$ et

parfois pour certains granulats de la cuspidine $\text{Ca}_4\text{Si}_2\text{O}_7\text{F}_2$. D'autres silicates sont présents de façon minoritaire comme par exemple la rankinite $\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7$, l'andratite $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{FeSi}_3\text{O}_{12}$ et la méililite $\text{Ca}_2(\text{Mg}_{0,5}\text{Al}_{0,5})(\text{Si}_{1,5}\text{Al}_{0,5}\text{O}_7)$. On peut aussi observer des spinelles de Chrome MgCr_2O_4 , et de la perovskite CaTiO_3 .

La composition minéralogique des granulats de laitier AOD stabilisé est plus homogène et différente de celle des granulats de laitier EAF inox. Les deux diffractogrammes présentés à la figure III-2 sont représentatifs de la minéralogie des granulats de laitier AOD stabilisé analysés.



- 1- Larnite, syn - Ca_2SiO_4 - Y: 60.61 % - d x by: 1. - WL: 1.54056
- 2- Fluorite, syn - CaF_2 - Y: 28.32 % - d x by: 1. - WL: 1.54056
- 3- Périclase, syn - MgO - Y: 6.77 % - d x by: 1. - WL: 1.54056

Figure III- 2 : Diagrammes de diffraction obtenus pour le laitier AOD stabilisé

Les diagrammes de la figure III-2 permettent d'identifier avec certitude trois phases cristallines : du silicate bicalcique β - Ca_2SiO_4 de structure monoclinique (larnite), du fluorure de calcium CaF_2 de structure cubique (fluorite) et de l'oxyde de magnésium MgO de structure cubique (périclase). L'intensité des raies CaF_2 et MgO varie d'un échantillon à l'autre. D'autres raies de faible intensité sont également visibles. Elles pourraient correspondre au borosilicate de calcium de type $\text{Ca}_{11}\text{Si}_4\text{B}_2\text{O}_{22}$ et au silicate tricalcique Ca_3SiO_5 (hatrurite). La forme orthorhombique du silicate bicalcique (γ - Ca_2SiO_4) n'est pas visible, montrant une bonne stabilité de la larnite.

Les analyses DRX ont montré la très faible quantité de phases minérales qui en s'hydratant pourraient engendrer des réactions expansives. La chaux (CaO) n'est observée dans aucun des deux granulats de laitier. Le silicate bicalcique sous sa forme bêta (β - Ca_2SiO_4) et l'oxyde de magnésium libre (MgO) en petite quantité ne sont observés que dans les granulats de laitier AOD stabilisé. Le MgO présent en plus forte quantité dans le laitier EAF est entièrement combiné sous forme de phases cristallines stable comme l'Akermanite, la Merwinite et les Spinelles. L'absence de γ - Ca_2SiO_4 tend à montrer la stabilité de la phase bêta.

4- Répartition des granulats de laitier EAF inox et granulat de laitier AOD stabilisé suivant leur fluorescence sous lampes à rayons ultraviolets

Des sections fraîches d'éprouvettes de béton 16 x 32 cm contenant des granulats de laitier d'aciers inoxydables sont observées sous lampes à rayons ultraviolets. Les observations sous lampes UV de ces sections fraîches de béton, obtenues par fendage des éprouvettes, ont permis de distinguer différents types de granulats parmi les laitiers EAF inox et AOD stabilisé en fonction de leur fluorescence éventuelle sous UV. Trois groupes de granulats sont notamment identifiés dans chacun des deux laitiers. . Les lampes utilisées correspondent à deux longueurs d'onde du domaine ultraviolet :

- les UV courts (UVC) de 254 nm de longueur d'onde
- les UV longs (UVL) de 365 nm de longueur d'onde

Sous ces deux radiations, le comportement luminescent des minéraux peut rester le même ou varier en couleur et en intensité.

Les proportions obtenues par un comptage manuel montrent que la plupart des granulats de laitier EAF inox (Figure III-3) ne brille pas (80 %). Seuls 15 % environ brillent orange sous les lampes UV, principalement sous les UV courts (254 nm). D'autres couleurs peuvent parfois apparaître. Une très faible quantité de ces granulats donne une couleur violette aussi bien sous UV longs que sous UV courts.

La plupart des granulats de laitier AOD stabilisé brille orange sous lampes UV courts (Figure III-4). Sous UV longs, certains se colorent en orange et quelques uns apparaissent en violet ou en bleu.

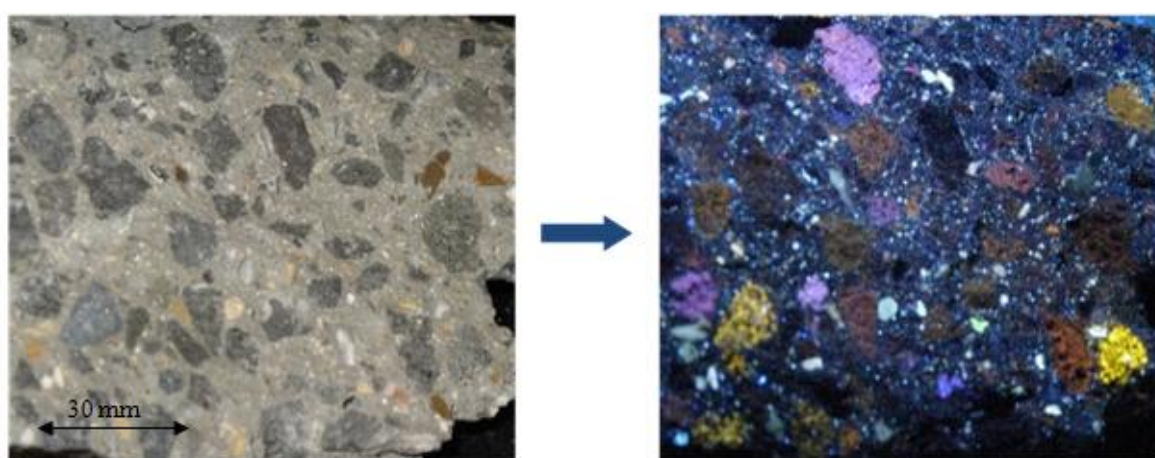


Figure III- 3 : Aspect des granulats de laitiers EAF inox sous lampe UVC

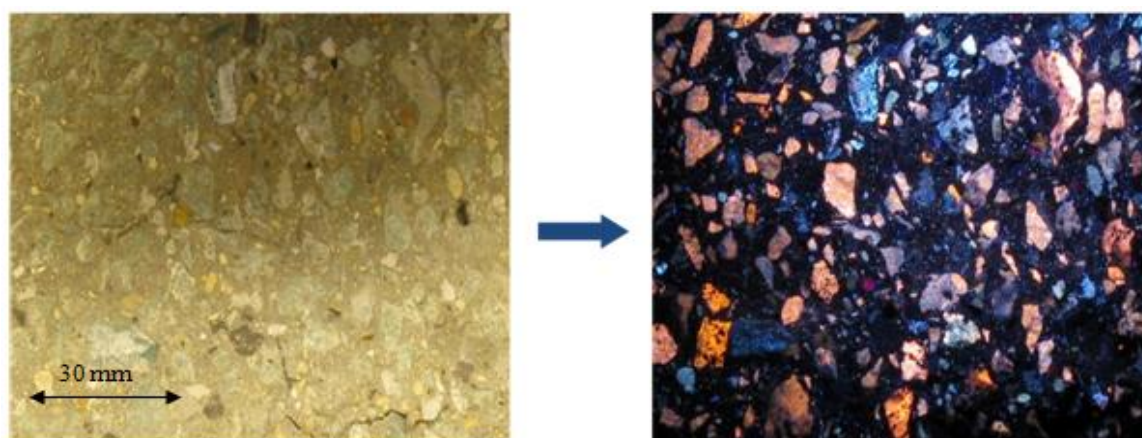


Figure III- 4 : Aspect des granulats de laitiers AOD stabilisé sous lampe UVC

Le tableau III-2 récapitule ces différents groupes de granulats de laitiers EAF inox et AOD stabilisé en précisant la proportion de chacun des groupes dans l'éprouvette.

		Lampes UV courts	Lampes UV longs	Proportions
Granulats de laitier EAF inox	Groupe 1	<i>Non brillant</i>	<i>Non brillant</i>	<i>Majoritaire</i>
	Groupe 2	<i>Jaune / Orange</i>	<i>Non brillant</i>	<i>Faible</i>
	Groupe 3	<i>Violet</i>	<i>Violet clair</i>	<i>Très faible</i>
Granulats de laitier AOD stabilisé	Groupe 1	<i>Orange</i>	<i>Orange</i>	<i>Majoritaire</i>
	Groupe 2	<i>Orange</i>	<i>Violet</i>	<i>Faible</i>
	Groupe 3	<i>Bleu clair</i>	<i>Bleu</i>	<i>Très faible</i>

Tableau III- 2 : Répartition des granulats de laitiers EAF inox et AOD stabilisé suivant leur fluorescence sous UV

Le tableau III-2 montre la variabilité minéralogique des granulats de laitiers EAF inox et AOD stabilisé. Pour tenir compte de cette hétérogénéité des granulats de laitiers EAF inox et AOD stabilisé, l'observation à l'échelle micro de l'arrangement des grains et l'analyse chimique sera ensuite menée pour chacun des groupes de granulats identifiés.

5- Analyse par microscope électronique à balayage et par spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie

L'objectif de l'étude au MEB-EDS est d'identifier les phases minérales qui constituent les granulats des différents groupes détectés sous les lampes UVC et UVL (Tableau III-1) et de relier ces phases minérales identifiées à la fluorescence sous lampes UV des granulats. Cela permettra d'avoir une approche quantitative globale des variations minéralogiques des granulats à l'échelle d'une éprouvette de béton.

La microscopie électronique à balayage est une technique basée sur le principe des interactions électrons-matière. Elle est capable de produire des images de la surface d'un échantillon en haute résolution pouvant atteindre quelques nanomètres et avec une très grande profondeur de champ. Le couplage du MEB avec un détecteur EDS permet également une microanalyse chimique élémentaire de la surface, voire une analyse semi-quantitative. Les observations ont été effectuées sur un microscope électronique à balayage LEICA S430i. Le détecteur Quantax de Bruker est utilisé pour les analyses EDS.

5-1- Préparation des échantillons pour observation

Les analyses au microscope électronique à balayage (MEB) couplées aux analyses EDS (Energy dispersive spectrometry) sont réalisées sur chacun des six groupes de granulats de laitiers EAF inox et AOD stabilisé obtenus suivant leur fluorescence sous rayons ultraviolets. Les granulats sont préalablement sciés et seules les coupures fraîches sont observées. La préparation des échantillons se fait en trois étapes : l'imprégnation sous vide dans la résine, le polissage et la métallisation.

Pour imprégner sous vide dans la résine, il faut :

- Positionner les échantillons dans les moules avec la face à observer au fond du moule
- Mettre les moules dans la cloche à vide du système d'imprégnation
- Fermer la cloche et mettre le manomètre en place sur la cloche
- Démarrer la pompe et attendre que le vide se stabilise
- Faire couler dans les moules le mélange « résine – durcisseur » et les remplir
- Attendre environ 5 minutes puis arrêter la pompe
- Tourner le manomètre afin de réaliser une entrée d'air dans la cloche jusqu'à revenir à la pression atmosphérique
- Ouvrir le couvercle de la cloche afin d'en sortir les moules
- Laisser sécher, à l'air libre, 24 à 48h avant de démouler.

Pour le polissage, les échantillons démoulés sont polis avec une polisseuse semi-automatique de la façon suivante :

- 5 min sous 30N avec du papier abrasif P80 pour atteindre la surface de l'échantillon.
- 1min sous 25N avec du papier P80 pour obtenir une surface plane sur le dessus de l'échantillon.
- 2 min sous 25N avec chacun des papiers abrasifs P240, P400, P800 pour polir la surface de l'échantillon.

Pour la métallisation, l'échantillon poli est placé sous vide dans la chambre du métalliseur où il est recouvert par pulvérisation d'une couche mince de métal de manière à rendre la surface conductrice. Le métal utilisé ici est le Nickel. L'échantillon métallisé est ensuite mis sur le porte échantillon pour observation (Figure III-5).

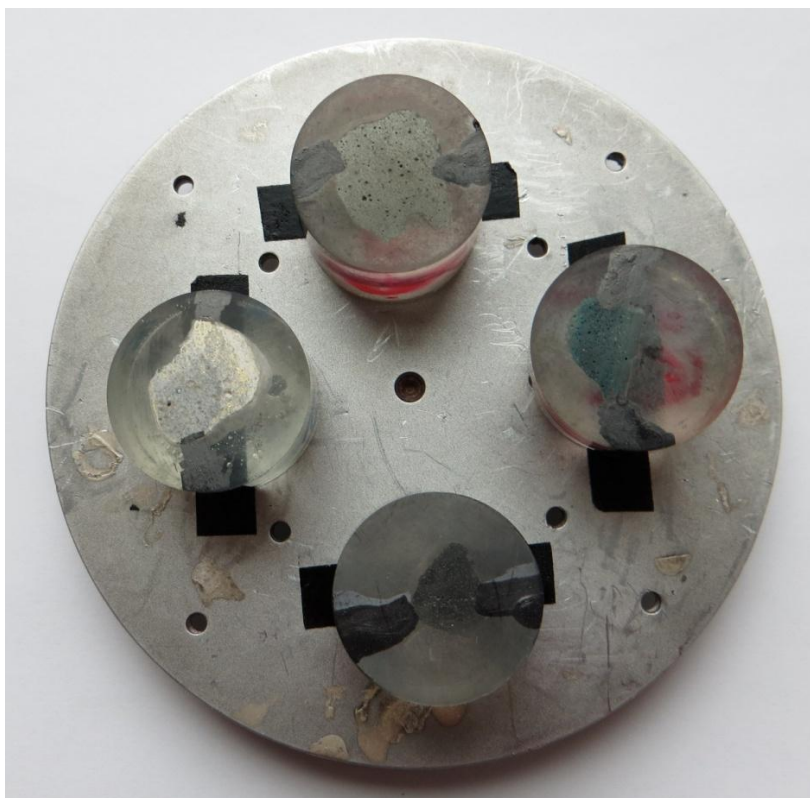


Figure III- 5 : Echantillon pour analyses MEB et EDS

5-2- Interprétation des résultats des analyses MEB et EDS

Dans cette étude, les observations au MEB sont faites en électrons rétrodiffusés (imagerie BEI). L'imagerie BEI permet un contraste chimique de l'échantillon. Il donne une information sur le chimisme relatif des phases observées en niveau de gris. Ces nuances de gris sont intrinsèquement liées au poids atomique moyen des différentes phases observées et permettent de définir les zones à analyser.

L'analyse EDS permet d'identifier par dispersion d'énergie des photons X la composition chimique des zones définies au MEB. A cet effet, nous avons réalisé, pour chaque zone analysée, un spectre global qui montre les éléments chimiques présents, une cartographie de ces éléments chimiques qui donne des informations sur leur répartition dans le granulat et un tableau de pourcentage en masse atomique de chacun de ces éléments chimiques.

Dans ce paragraphe, nous présentons les détails de l'analyse pour les granulats de laitier EAF inox puis les résultats pour les granulats de laitier AOD stabilisé car la démarche est identique.

5-2-1- Granulat de laitier EAF inox

- Groupe 1

En se basant sur les nuances de gris observées au MEB sur des granulats de laitier EAF inox du groupe 1 (non brillant à l'UVC et non brillant à l'UVL), nous avons décidé d'identifier la composition chimique des zones dont les nuances de gris sont présentées à la figure III-6.

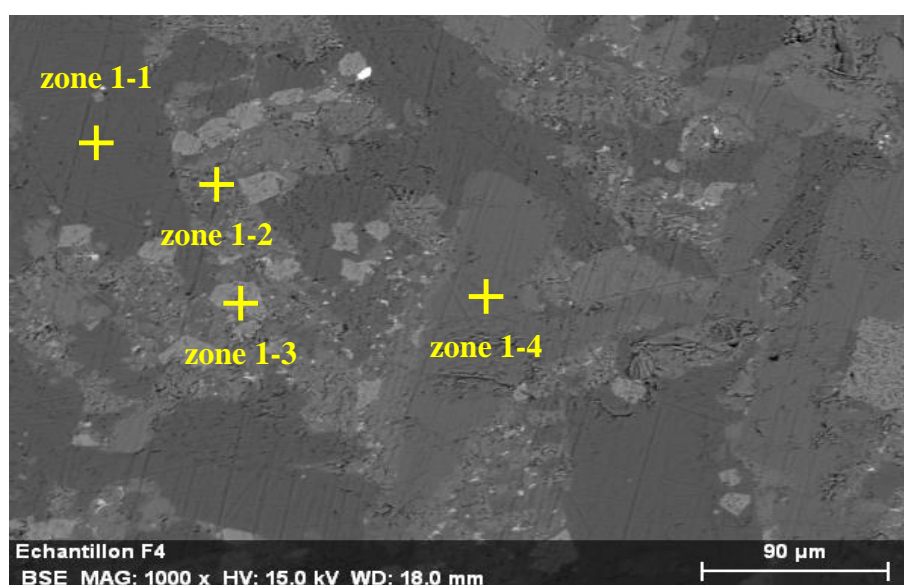


Figure III- 6 : Observation au MEB (Mode BEI) d'une section d'un granulat de laitier EAF inox du groupe 1

Le spectre global effectué sur ce granulat de laitier (Figure III-7) montre la présence du calcium Ca, du silicium Si, du magnésium Mg, de l'aluminium Al, de l'oxygène O, du titane Ti, du chrome Cr, du nickel Ni, du sodium Na et du soufre S.

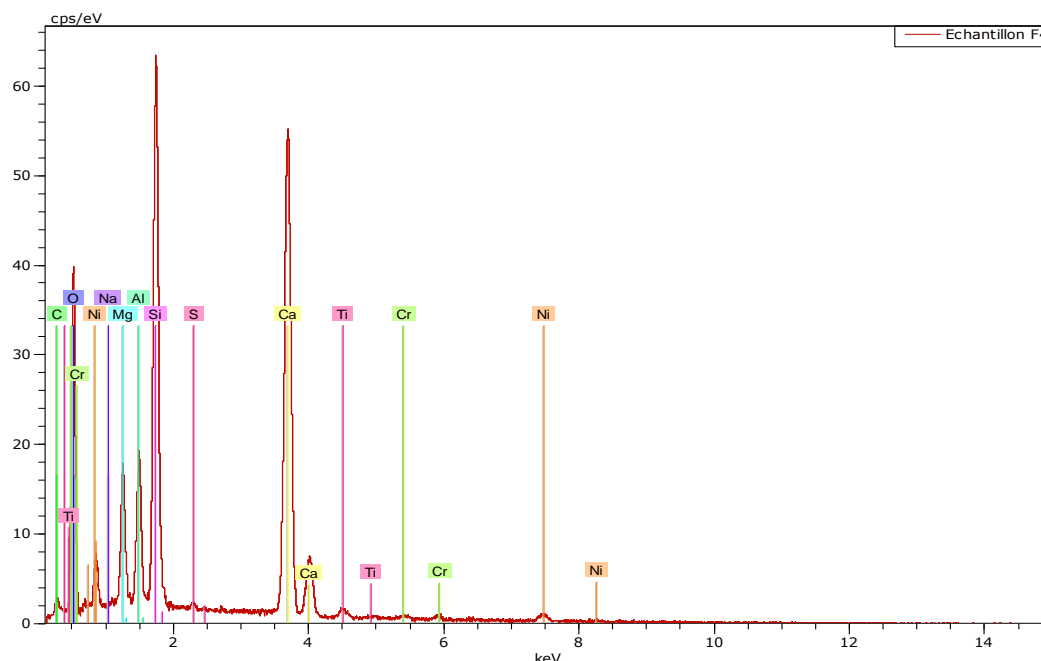


Figure III- 7 : Spectre des éléments chimiques d'un granulat de laitier EAF inox du groupe 1

D'après les cartographies dont certaines sont présentées à la figure III-8, les éléments chimiques présents dans le granulat de laitier EAF sont répartis diversement. Le calcium (Ca) et le silicium (Si) sont pratiquement partout sur la section du granulat de laitier EAF inox. Certaines zones sont plus riches en magnésium (Mg) et sont parfois associées à de l'aluminium (Al). Des inclusions de titane (Ti) et de chrome (Cr) sont également observées. Cette différence dans la répartition des éléments chimiques sur la section du granulat explique la présence de plusieurs phases minérales donc de plusieurs nuances de gris observées à la figure III-6.

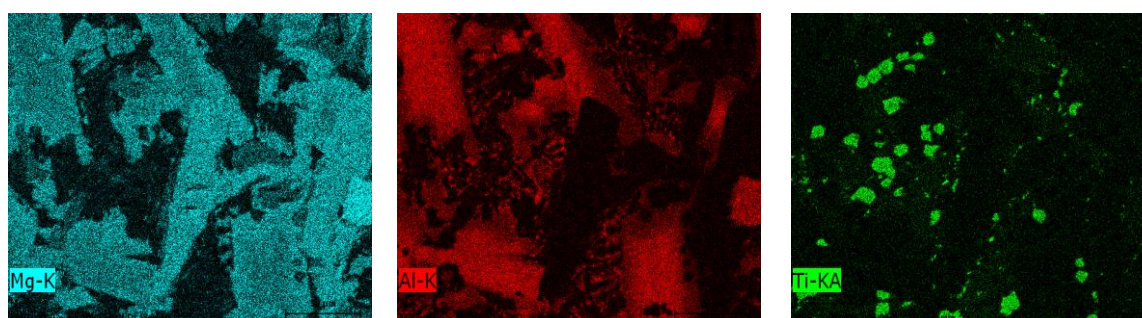


Figure III- 8 : Cartographies des éléments Mg, Al et Ti sur la section d'un granulat de laitier EAF inox du groupe 1

Pour chaque zone de la figure III-6, La phase minérale est identifiée à partir des différentes cartographies observées et des proportions en poids atomique des éléments chimiques présents.

Dans la zone 1-1, les pourcentages en masse atomique (Tableau III-3) montrent qu'après l'élément oxygène (O), le calcium (Ca) et le silicium (Si) sont les éléments majoritaires. A partir de ces pourcentages massiques et des cartographies, nous déterminons la formule brute de la phase minérale. Pour la zone 1-1, il s'agit de $\text{Ca}_2(\text{Mg}_{0,5}\text{Al}_{0,5})(\text{Si}_{1,5}\text{Al}_{0,5})\text{O}_7$. Cette formule appartient à la famille des mélilites. C'est une solution solide entre l'akermanite ($\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$) et la gehlénite ($\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_7$).

Spectrum: Zone 1

Element	Series	unn. C [wt. %]	norm. C [wt. %]	Atom. C [at. %]
carbone	K-series	1.83	1.77	3.35
oxygène	K-series	40.99	39.60	56.33
nickel	K-series	2.70	2.61	1.01
magnésium	K-series	4.70	4.54	4.25
aluminium	K-series	7.81	7.55	6.37
silicium	K-series	16.03	15.49	12.55
calcium	K-series	29.47	28.43	16.14
Total:		103.53	100.00	100.00

Pourcentage de masse atomique

Tableau III- 3 : Pourcentage en poids atomique des éléments chimiques de la zone 1-1

Dans la zone 1-2, le rapport Ca/Si est proche de 1,5. L'absence de magnésium (Mg) et d'aluminium (Al) ainsi que les différentes proportions des éléments chimiques présents montrent que la phase minérale de cette zone est proche de la rankinite, silicate de formule $\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7$. La zone 1-3 se distingue par la présence de titane (Ti). L'absence de silicium (Si) montre que la phase minérale de cette zone n'est pas un silicate mais plutôt un oxyde. La phase minérale déterminée pour cette zone est la pérovskite (CaTiO_3). Pour la zone 1-4, le rapport Ca/Si est proche de 1,5. Les pourcentages en masse atomique des éléments chimiques présents (oxygène O et magnésium Mg) indiquent que la phase minérale de la zone 1-4 est la merwinite ($\text{CaMg}(\text{SiO}_4)_2$).

L'identification de la composition chimique des phases minérales des différentes zones a permis d'établir la répartition des phases minérales des granulats de laitier EAF inox du groupe 1 (Figure III-9).

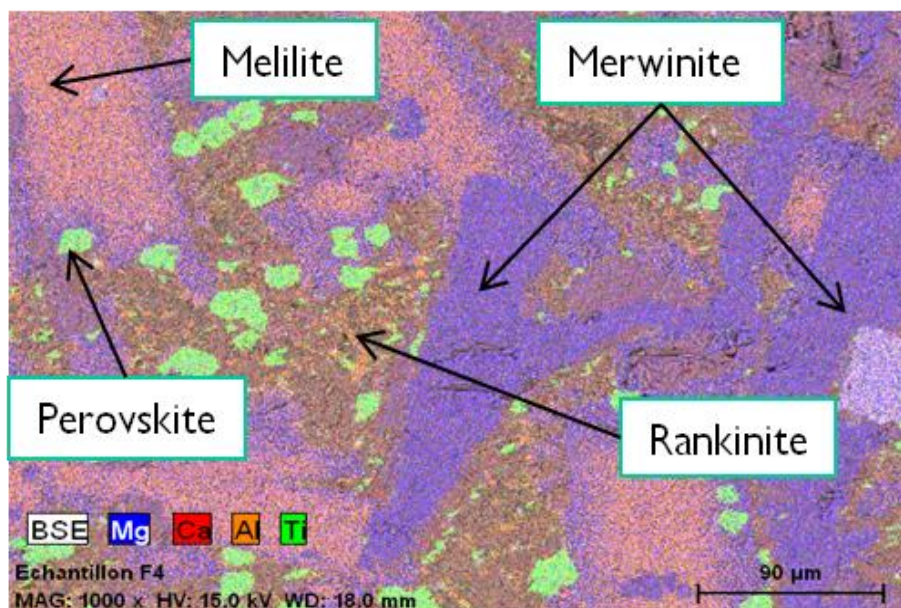


Figure III- 9 : Cartographie combinée des éléments Ca, Mg, Al et Ti présents sur la section d'un granulat de laitier EAF inox du groupe 1

- **Groupe 2**

Les zones analysées pour les granulats de laitier EAF inox du groupe 2 (brillant jaune ou orange à l'UVC et non brillant à l'UVL), sont présentées à la figure III-10.

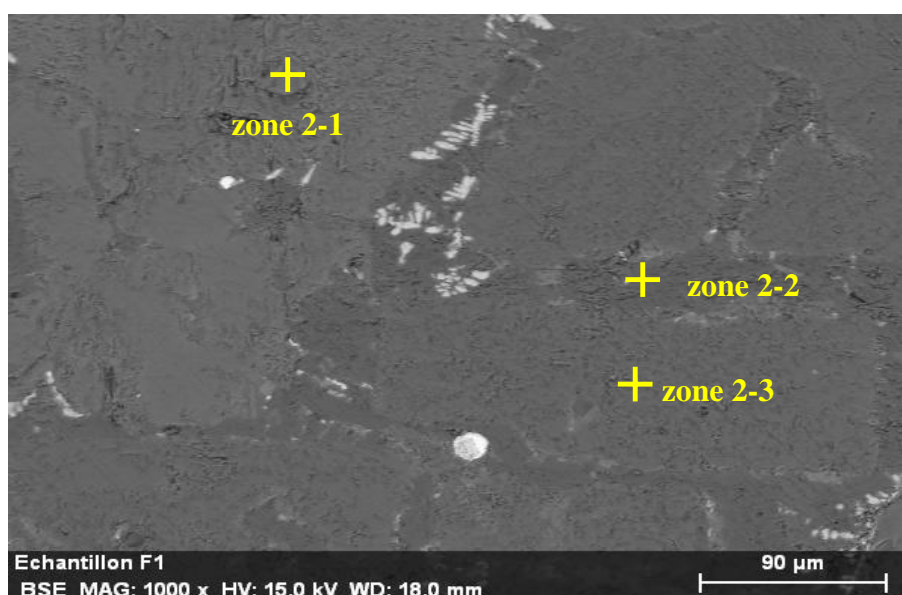


Figure III- 10 : Observation au MEB (Mode BEI) d'une section d'un granulat EAF inox du groupe 2

Les résultats des cartographies faites sur les granulats de laitier EAF inox du groupe 2 (Figure III-11) montrent la présence, dans tout le granulat de laitier, du calcium (Ca) et du silicium (Si). Le magnésium (Mg) est présent dans certaines zones et l'aluminium dans d'autres. Les granulats de laitier EAF inox du groupe 2 se distinguent de ceux du groupe 1 par la présence de fluor (F) et par l'absence de titane (Ti). Des inclusions de chrome (Cr) sont observées dans ce groupe de granulats de laitier EAF inox.

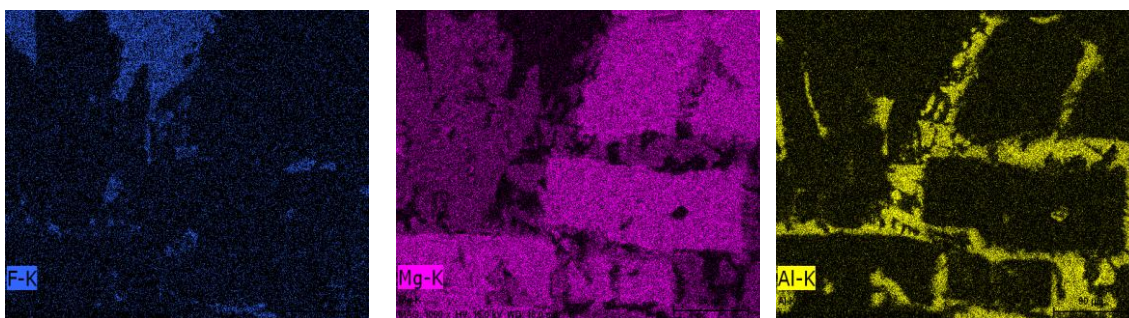


Figure III- 11 : Cartographies des éléments F, Mg et Al sur la section d'un granulat de laitier EAF inox du groupe 2

La zone 2-1 des granulats de laitier EAF inox du groupe 2 (Figure III-10) se distingue par la présence du fluor (F) et l'absence de magnésium (Mg) et d'Aluminium (Al). Les pourcentages en masse atomique des éléments chimiques présents dans cette zone ont montré un rapport Ca/Si proche de 2 et un rapport Ca/F également proche de 2. La phase minérale correspondante pour cette zone 2-1 est la cuspidine ($\text{Ca}_4\text{Si}_2\text{O}_7\text{F}_2$). Pour la zone 2-2, le rapport Ca/Si est proche de 1. Les pourcentages en masse atomique montrent que la phase minérale de cette zone est l'Akermanite ($\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$). En plus du rapport Ca/Si égal à 1,5, la zone 2-3 se caractérise par la présence de magnésium (Mg) et l'absence de l'aluminium (Al). La phase minérale de cette zone est la merwinite ($\text{Ca}_3\text{Mg}(\text{SiO}_4)_2$).

La figure III-12 présente la composition minérale, déduite des analyses EDS, des granulats de laitier EAF inox du groupe 2.

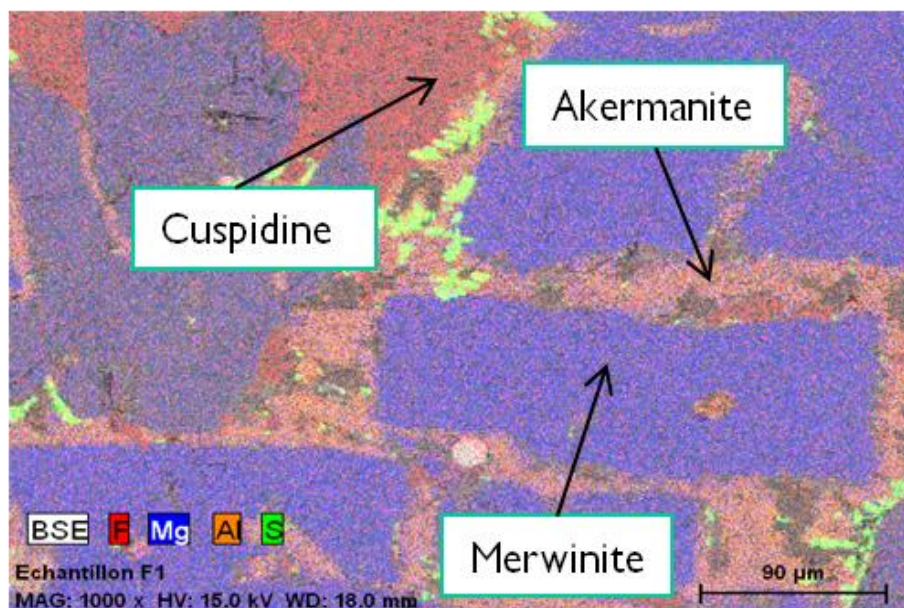


Figure III- 12 : Cartographie combinée des éléments F, Mg, Al et S de la section d'un granulat de laitier EAF inox du groupe 2

- Groupe 3

Les zones analysées pour les granulats de laitier EAF inox du groupe 3 (Violet à l'UVC et violet clair à l'UVL) sont indiquées sur la figure III-13.

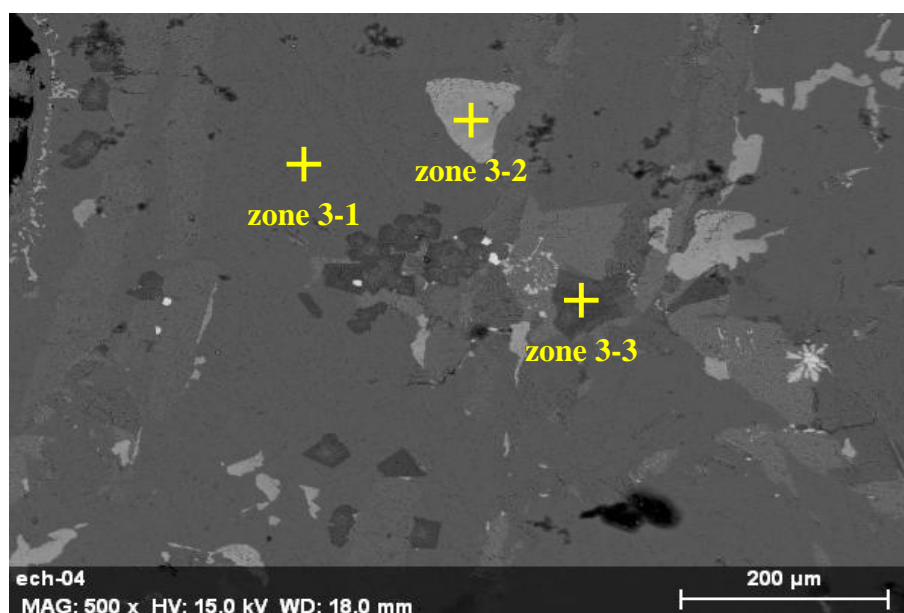


Figure III- 13 : Observation au MEB (Mode BEI) d'une section d'un granulat de laitier EAF inox du groupe 3

Les cartographies de ce groupe de granulats de laitier EAF inox (Figure III-14) montrent d'importantes inclusions de chrome (Cr), d'aluminium (Al), de titane (Ti) et de magnésium (Mg) dans une matrice essentiellement composée de calcium (Ca) et de silicium (Si).

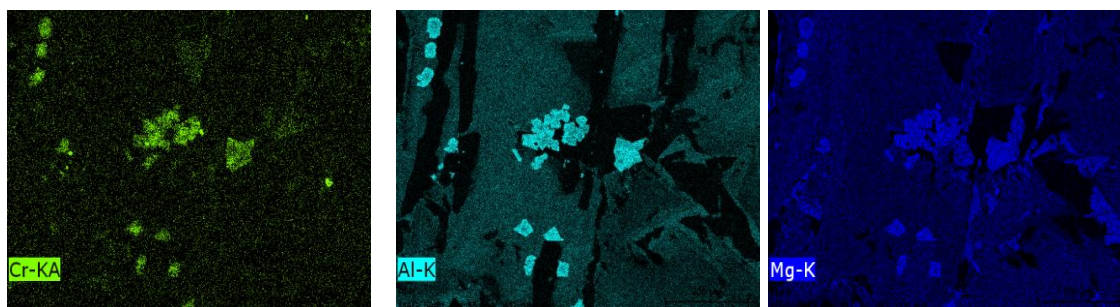


Figure III- 14 : Cartographies des éléments Cr, Al et Mg sur la section d'un granulat de laitier EAF inox du groupe 3

Les cartographies montrent que la zone 3-1 des granulats de laitier EAF inox du groupe 3 est essentiellement composée de calcium (Ca) et de silicium (Si) avec un rapport Ca/Si proche de 1,5. A partir des pourcentages en masse atomique des éléments chimiques présents dans cette zone, la merwinite $\text{Ca}_3\text{Mg}(\text{SiO}_2)_4$ se révèle être la principale phase minérale présente. La zone 3-2 des granulats de laitier EAF inox du groupe 3 se caractérise par la présence du titane (Ti). La phase minérale correspondante à cette zone est la pérovskite (CaTiO_3). En plus de l'oxygène (O), la zone 3-3 des granulats de laitier EAF inox du groupe 3 contient du chrome (Cr), de l'aluminium (Al), du titane (Ti) et du magnésium (Mg). Cette zone se distingue par l'absence de calcium (Ca) et de silice (Si). Les pourcentages en masse atomique des éléments chimiques présents dans cette zone montrent que les spinelles de chrome $\text{Mg}(\text{Al,Cr})_2\text{O}_4$ représentent la principale phase minérale.

La figure III-15 présente l'arrangement des phases minérales, déduite des analyses chimiques EDS, des granulats de laitier EAF inox du groupe 3.

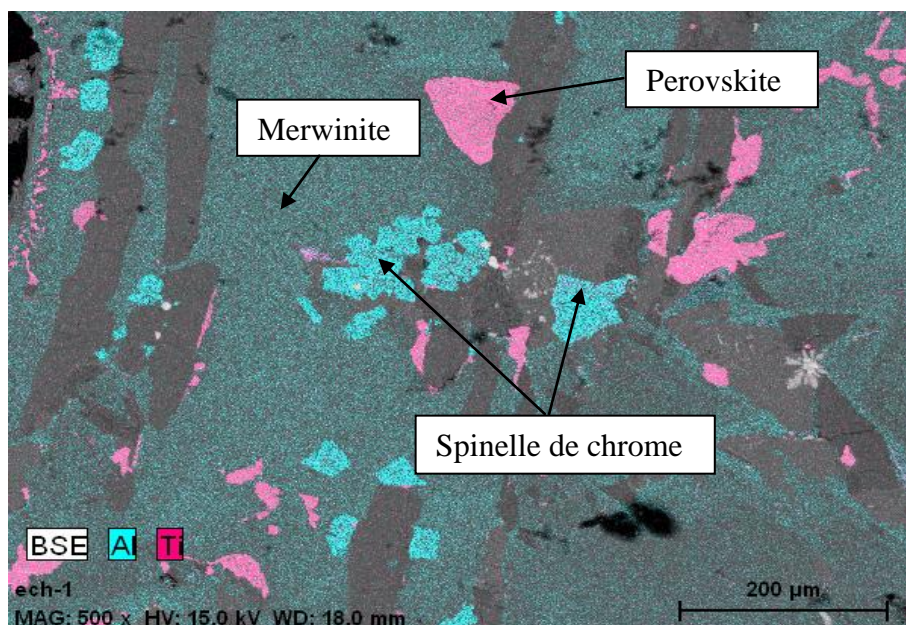


Figure III- 15 : Cartographie combinée des éléments Al et Ti de la section d'un granulats de laitier EAF inox du groupe 3

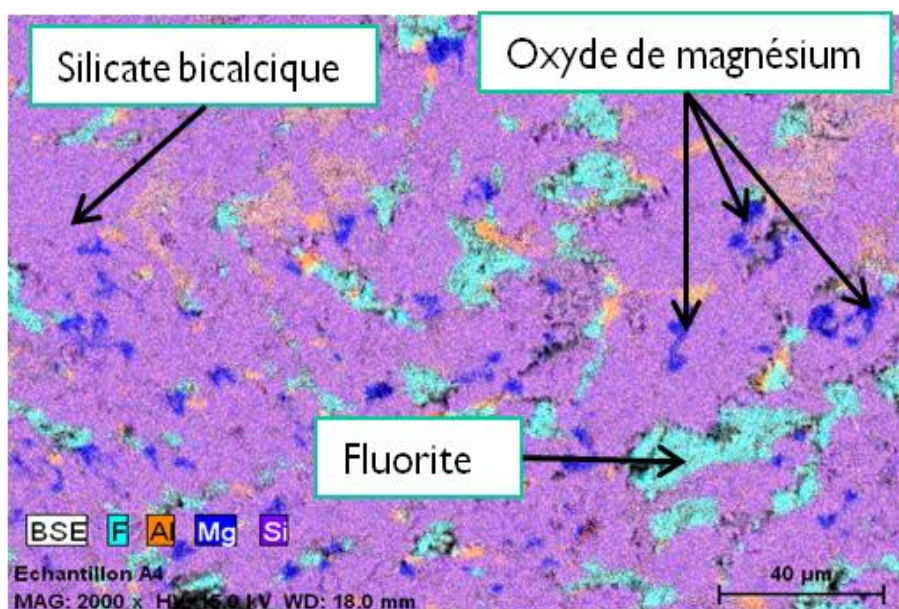
Les résultats des observations aux MEB couplées aux analyses EDS (Figures III-9, III-12, et III-15) permettent d'établir un lien entre les compositions minéralogiques des différents granulats de laitier EAF inox et leur fluorescence sous rayonnement ultraviolet. En effet, les granulats de laitier EAF inox qui ne brillent pas sous ultraviolet et qui correspondent au groupe 1 (80 % environ des granulats EAF) contiendraient principalement de l'akermanite/mélilite, de la merwinite, de la perovskite et de la rankinite. La fluorescence orange que donnent sous UV courts les granulats de laitier EAF inox du groupe 2 (15 % environ des granulats EAF) proviendrait de la cuspidine [FLUO]. Enfin la couleur violette sous les lampes UV courts et longs des granulats de laitier EAF inox du groupe 3 viendraient des spinelles de chrome qui peuvent avoir des couleurs variées.

5-2-2- Granulat de laitier AOD stabilisé

La démarche pour l'identification au MEB et à l'EDS des phases minérales des granulats de laitier AOD stabilisé est la même que celle utilisée pour les granulats de laitier EAF inox, décrite précédemment. Le spectre global et les cartographies élémentaires de chaque groupe de granulats de laitier AOD stabilisé sont présentés en annexe. Les figures III-16, III-17 et III-18 montrent la composition minéralogique des granulats de laitier AOD stabilisé suivant leur fluorescence sous lampes à rayons ultraviolets.

- **Groupe 1** : Granulat de laitier AOD stabilisé brillant orange à l'UV court et à l'UV long

Les cartographies des éléments chimiques présents dans les granulats de laitier AOD de ce groupe ont montré des inclusions de Fluor (F) et de magnésium (Mg) dans une matrice essentiellement composée de calcium (Ca) et de silicium (Si). Le rapport Ca/Si de la zone correspondante à la matrice est proche de 2. Les pourcentages en masse atomique ont montré que cette zone est le silicate bicalcique (Ca_2SiO_4). Le silicium (Si) n'est pas présent dans les zones Fluor (F) mais on y retrouve l'élément calcium (Ca) avec un rapport Ca/F de $\frac{1}{2}$. La phase minérale identifiée pour ces zones fluor est la fluorite CaF_2 . Les inclusions de magnésium (Mg) sont associées à l'élément oxygène (O) et forment l'oxyde de magnésium MgO .



- **Groupe 2** : Granulats de laitier AOD stabilisé brillant orange à l'UV court et violet à l'UV long

En plus des phases minérales identifiées dans les granulats du groupe 1, les granulats de laitier AOD du groupe 2 contiennent des spinelles de chrome $\text{Mg}(\text{Al,Cr})_2\text{O}_4$ et des sulfures de calcium CaS . La proportion d'oxyde de magnésium (MgO) des granulats de ce groupe est plus faible que celle du groupe 1.

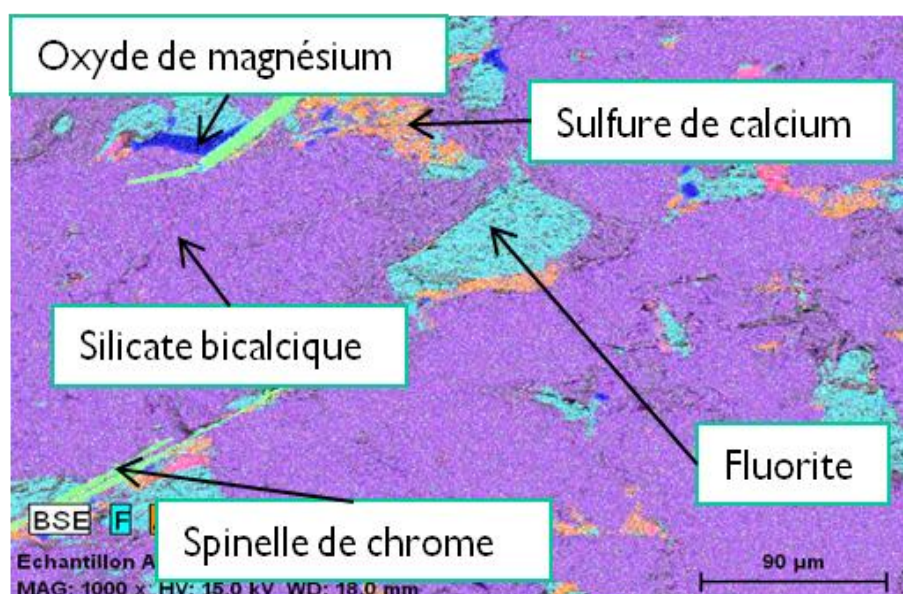


Figure III- 17 : Cartographie combinée des éléments F, Al, Mg, Si, S et Cr de la section d'un granulats de laitier AOD stabilisé du groupe 2

- **Groupe 3** : Granulats de laitier AOD stabilisé brillant bleu à l'UV court et bleu clair à l'UV long

Les phases minérales identifiées pour les granulats de laitier AOD stabilisé de ce groupe sont identiques à celles des granulats de laitier AOD stabilisé du groupe 2. La différence entre les compositions minéralogiques des granulats des groupes 2 et 3 est dans la taille et la répartition des phases minérales au sein du granulat.

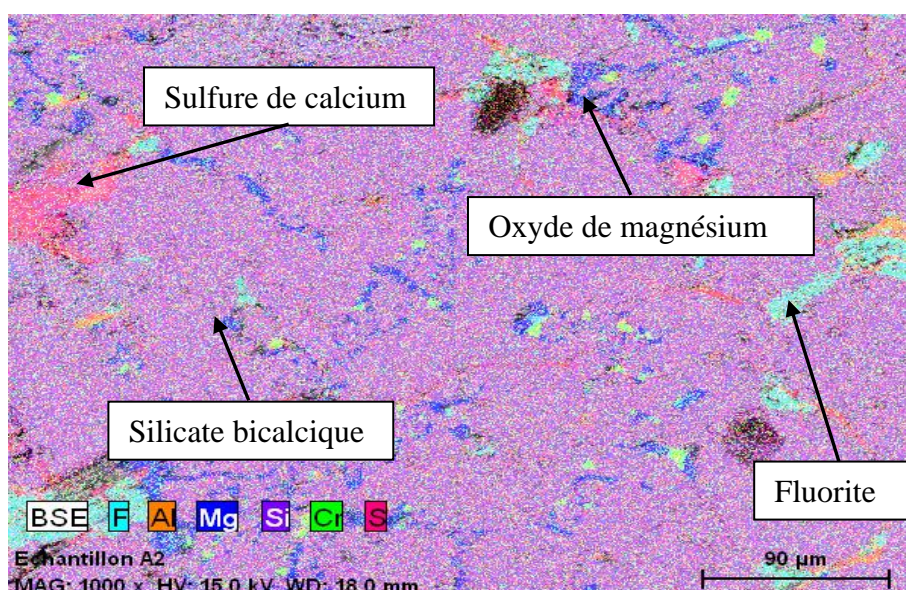


Figure III- 18 : Cartographie combinée des éléments F, Al, Mg, Si, S et Cr de la section d'un granulats de laitier AOD stabilisé du groupe 3

Pour les granulats de laitier AOD stabilisé, les résultats des observations MEB-EDS montrent, que le silicate bicalcique est la phase minérale majoritaire. L'oxyde de magnésium et la fluorite sont des phases minérales minoritaires. Elles sont présentes dans tous les granulats de laitier AOD stabilisé, quelle que soit leur fluorescence sous lampes à rayons ultraviolets (Figures III-16, III-17, et III-18). Dans les granulats de laitier AOD stabilisé, l'oxyde de magnésium et la fluorite sont sous forme d'inclusions dans une matrice de silicate bicalcique. La taille des oxydes de magnésium est de cinq microns environ et celle de la fluorite peut atteindre 90 microns selon les granulats. Le spinelle de chrome (sous forme allongée) et le sulfure de calcium ont été essentiellement observés dans les granulats du groupe 2. Pour les granulats de laitier AOD stabilisé, les différentes couleurs obtenues sous lampes à rayons ultraviolets peuvent être expliquées par la taille et la proportion de ces phases minérales qui varient selon les granulats. Ainsi selon [FLUO] et en établissant une corrélation entre les couleurs observées aux UV et les minéraux identifiés, la couleur orange sous lampes UV correspondrait aux granulats de laitier AOD stabilisé contenant majoritairement du silicate bicalcique stabilisé (β - Ca_2SiO_4), la couleur bleue à ceux contenant principalement la fluorite CaF_2 . Toutefois, en fonction de ses impuretés, la fluorite peut également apparaître sous d'autres couleurs, notamment le violet. La couleur violette de certains granulats de laitier AOD pourrait aussi être attribuée à la présence d'oxydes métalliques ou spinelles, notamment de chrome.

Plusieurs phases minérales contenues dans les granulats de laitiers EAF inox et AOD stabilisé pourraient donc briller jaune/orange sous UV. L'absence dans ces laitiers du silicate bicalcique gamma (signe de désintégration des laitiers) montre que l'essai préconisé par la norme 1744-1 pour étudier la désintégration du silicate bicalcique (Ca_2SiO_4) semble difficile à interpréter pour les granulats de laitiers issus de l'élaboration d'aciers inoxydables.

6- Discussion sur les phases minérales pouvant entraîner l'instabilité volumique des laitiers.

Pour leur utilisation dans le béton, la stabilité des granulats de laitiers issus de l'élaboration d'aciers doit être vérifiée. Il est ainsi nécessaire de déterminer dans les granulats de laitiers, la présence éventuelle de CaO libre, de MgO libre et de silicate bicalcique (Ca_2SiO_4) instable, minéraux susceptibles de présenter des réactions expansives. En effet, les oxydes de calcium et magnésium s'hydratent en hydroxydes de calcium ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) et de magnésium ($\text{Mg}(\text{OH})_2$). Cette réaction entraîne une augmentation de volume de l'ordre de 90 à 100 % dans le cas du $\text{Ca}(\text{OH})_2$ et de plus

de 100 % dans celui du $(\text{Mg}(\text{OH})_2)$. L'hydratation du silicate bicalcique bêta n'entraîne pas d'augmentation de volume.

Même s'il est déterminé par analyse chimique dans les granulats de laitiers EAF inox et AOD stabilisé (Chapitre II), le CaO libre reste très faible et n'est ni détecté en DRX ni par l'étude au MEB-EDX. Pour le MgO libre, on le détermine par analyse MEB-EDX dans les granulats de laitier AOD stabilisé sous forme de périclase. Le MgO libre n'a pas été observé dans les granulats de laitier EAF inox. Du MgO hydraté $(\text{Mg}(\text{OH})_2)$ et du MgO carbonaté (MgCO_3) n'ont pas été mis en évidence. La périclase semble donc bien encapsulée dans le laitier puisque malgré la maturation à l'air libre des laitiers celle-ci n'a pas réagit avec humidité et le CO_2 de l'air. Le silicate bicalcique déterminé dans les granulats de laitiers AOD semble rester stable, sa forme gamma n'a pas été mise en évidence par les analyses DRX.

7- Conclusion

Les résultats de cette étude ont notamment permis de mieux connaître la composition minéralogique des laitiers EAF et AOD de la filière inox et d'évaluer la présence de phases minérales pouvant entraîner l'instabilité volumique des laitiers.

L'originalité de l'étude minéralogique effectuée est d'associer la fluorescence sous UV courts et longs à des analyses MEB et EDS. Cette approche permet d'obtenir une cartographie des variations minéralogiques des granulats de laitiers EAF inox et AOD stabilisé et favorise un échantillonnage des granulats plus représentatif.

L'étude minéralogique a montré que les granulats de laitier EAF inox contiennent plusieurs silicates (akermanite, merwinite, andratite, cuspidine, rankinite, mélilite) et oxydes (spinel de chrome, perovskite). En ce qui concerne la variabilité des granulats de laitier EAF inox, 80 % environ seraient majoritairement constitués d'akermanite, de merwinite et de rankinite, 15 % environ sont essentiellement composés de cuspidine et 5 % environ présenteraient une faible quantité de spinelle de chrome. La composition minéralogique des granulats de laitier AOD stabilisé est plus homogène et comprend principalement un silicate bicalcique sous sa forme bêta, un fluorure de calcium et un oxyde de magnésium (périclase). 15 % environ de ces granulats de laitier AOD stabilisé auraient une quantité relativement plus importante de fluorite et 5 % environ d'oxydes métalliques ou de spinelles.

Ces résultats confirment et complètent les compositions minéralogiques des granulats de laitiers d'aciérie inox publiées dans la littérature ([BERN07], [SHEN04])

et [TOSS07]). La composition minéralogique du laitier AOD stabilisé présente quelques points communs avec celle du laitier d'aciérie de conversion (LAC) comme la présence majoritaire de silicate bicalcique. Des différences existent dans les teneurs en CaO libre et en oxyde de fer (plus importantes dans les laitiers LAC ([BELH12], [BELH13] et [CALM13]) et très faibles dans le laitier AOD stabilisé).

L'étude minéralogique a également montré la présence de la periclase dans les granulats de laitier AOD stabilisé. Cette periclase est bien encapsulée dans le laitier car du MgO hydraté ($\text{Mg}(\text{OH})_2$) et du MgO carbonaté (MgCO_3) n'ont pas été mis en évidence. Le silicate bicalcique (Ca_2SiO_4) est aussi déterminé dans les granulats de laitier AOD stabilisé mais semble rester stable. Un suivi dans le temps de la stabilité de cette phase par Ugitech montre qu'il n'y a pas de variation sur une période de plus de deux. La chaux (CaO) libre, déterminée par analyse chimique en très faible quantité, n'est observée ni par analyse DRX ni au MEB-EDS dans les granulats de laitiers EAF inox et AOD stabilisé.

Afin de vérifier que les granulats de laitiers EAF inox et AOD stabilisé ne provoqueraient pas d'instabilité pour les bétons réalisés, des mesures de variations dimensionnelles sont réalisées sur des éprouvettes de bétons composés de ces granulats de laitiers conservées dans l'eau. Les résultats sont présentés dans le chapitre IV consacré aux bétons de granulats de laitiers issus de l'élaboration d'aciers inoxydables.

Chapitre IV

Bétons de granulats de laitiers EAF inox et AOD stabilisé : formulation, caractérisation, durabilité et stabilité dimensionnelle

L'objectif de ce chapitre est d'évaluer la faisabilité et la durabilité de bétons de granulats de laitiers EAF inox et AOD stabilisé. La démarche consiste à analyser les propriétés thermophysiques, les résistances mécaniques, les indicateurs de durabilité et les variations dimensionnelles de ces bétons de granulats de laitier et à les comparer à ceux d'un béton de référence (de granulats silico-calcaires). Les bétons de granulats de laitiers EAF inox et AOD stabilisé sont obtenus en substituant, dans des proportions variées, les gravillons silico-calcaires d'un béton de référence par des gravillons de laitier EAF inox ou des gravillons de laitier AOD stabilisé. Un mélange de gravillons de laitier EAF inox (40 %) et gravillons de laitier AOD stabilisé (60%) est aussi testé. Ce mélange correspond à la production d'UGITECH SA. Le rôle mécanique des granulats étant plus important dans les bétons à hautes performances, ce type de formulation est privilégié dans cette étude. Toutefois, par soucis de comparaison aux bétons traditionnels (courants), des bétons à matrice ordinaire sont aussi réalisés.

Sommaire

1- Caractéristiques des matériaux et formulations des bétons.....	125
1-1- Caractéristiques des matériaux.....	125
1-1-1- Le ciment	125
1-1-2- Les granulats	125
1-1-3- L'eau	126
1-1-4- Le superplastifiant	127
1-2- Formulation des bétons	127
1-2-1- Les bétons à hautes performances	127
1-2-2- Les bétons ordinaires	130
1-2-3- Fabrication et mise en œuvre des éprouvettes de béton	130
1-2-4- Mode de conservation des éprouvettes de béton	132
2- Caractérisation des bétons de granulats de laitiers EAF inox et AOD stabilisé	132
2-1- Propriétés des bétons à l'état frais.....	133
2-1-1- Consistance	133
2-1-2- Masse volumique et teneur en air	134
2-2- Propriétés mécaniques et thermo-physiques des bétons	135
2-2-1- Résistances à la compression et à la traction	135
2-2-2- Module d'Young.....	139
2-2-3- Propriétés thermo-physiques	142
3- Durabilité et stabilité dimensionnelle des bétons.....	147
3-1- Evolution sur le long terme des propriétés mécaniques.....	147
3-2- Indicateurs de durabilité.....	150
3-2-1- Porosité accessible à l'eau	150
3-2-2- Perméabilité au gaz.....	151
3-3- Stabilité dimensionnelle et observations microscopiques de l'interface granulat - matrice cimentaire	155
3-3-1- Stabilité dimensionnelle.....	155
3-3-2- Observations microscopiques des réseaux de fissures.....	159
4- Conclusions	162

1- Caractéristiques des matériaux et formulations des bétons

1-1- Caractéristiques des matériaux

Les matériaux entrant dans la composition du béton sont : le ciment, les granulats (gravillons et sables), l'eau et parfois le superplastifiant. Les paragraphes suivants décrivent les caractéristiques de chacune de ces phases.

1-1-1- Le ciment

Pour les échantillons de béton réalisés dans cette étude, le ciment Portland CEM I 52.5N est utilisé. Fabriqué à l'usine de Villiers au Bouin de la société Calcia, il est essentiellement constitué de 98% de clinker et de 2% de fines de cru. Sa composition chimique et ses caractéristiques physiques et mécaniques sont respectivement présentées dans les tableaux IV-1 et IV-2.

Eléments	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	SO ₃	P ₂ O ₃	K ₂ O	P ₂ O ₅	TiO ₂	Na ₂ O
Pourcentage (%)	63,67	20,23	4,29	3,88	2,80	2,35	0,69	0,31	0,25	0,14

Tableau IV- 1 : Composition chimique du ciment CEM I 52.5N

Résistance en compression MPa				Retrait $\mu\text{m/m}$ à 28 j	Début de prise mm	Chaleur à 41h J/g	Masse volumique g/cm^3
1j	2j	7j	28j				
18,1	31,7	48,5	61,3	580	165	351	3.13

Tableau IV- 2 : caractéristiques mécaniques du ciment

1-1-2- Les granulats

Dans cette étude les gravillons (gros granulats) utilisés sont les granulats de laitier EAF inox, les granulats de laitier AOD stabilisé et les granulats silico-calcaires. Le coefficient d'absorption d'eau à 24 heures des granulats silico-calcaires est de 1,7 %, celui des granulats de laitier varie de 2,57 (laitier EAF inox) à 2,96 % (laitier AOD stabilisé). Le sable est le granulat fin utilisé pour la fabrication des bétons. Son coefficient d'absorption d'eau est de 0,98 %. Les granulométries sont reportées à la figure II-10.

Les granulats de laitier EAF inox et les granulats de laitier AOD stabilisé utilisés sont issus de la production du site sidérurgique d'UGITECH SA à Ugine (73). Les caractéristiques de ces granulats de laitier ont été présentées aux chapitres II et III. Les granulats silico-calcaires proviennent de la carrière GSM d'Achères (78). Ils sont constitués de 70-75% de silex, 20-25% de calcaire et de 5% de feldspath. Leurs caractéristiques sont présentées au chapitre II. Ces granulats silico-calcaires ont une densité plus faible que celle des granulats silico-calcaires courants. Le sable utilisé est du silico-calcaire de taille 0/4 et provient également de la carrière GSM d'Achères. Sa courbe granulométrique est présentée dans la figure IV-1.

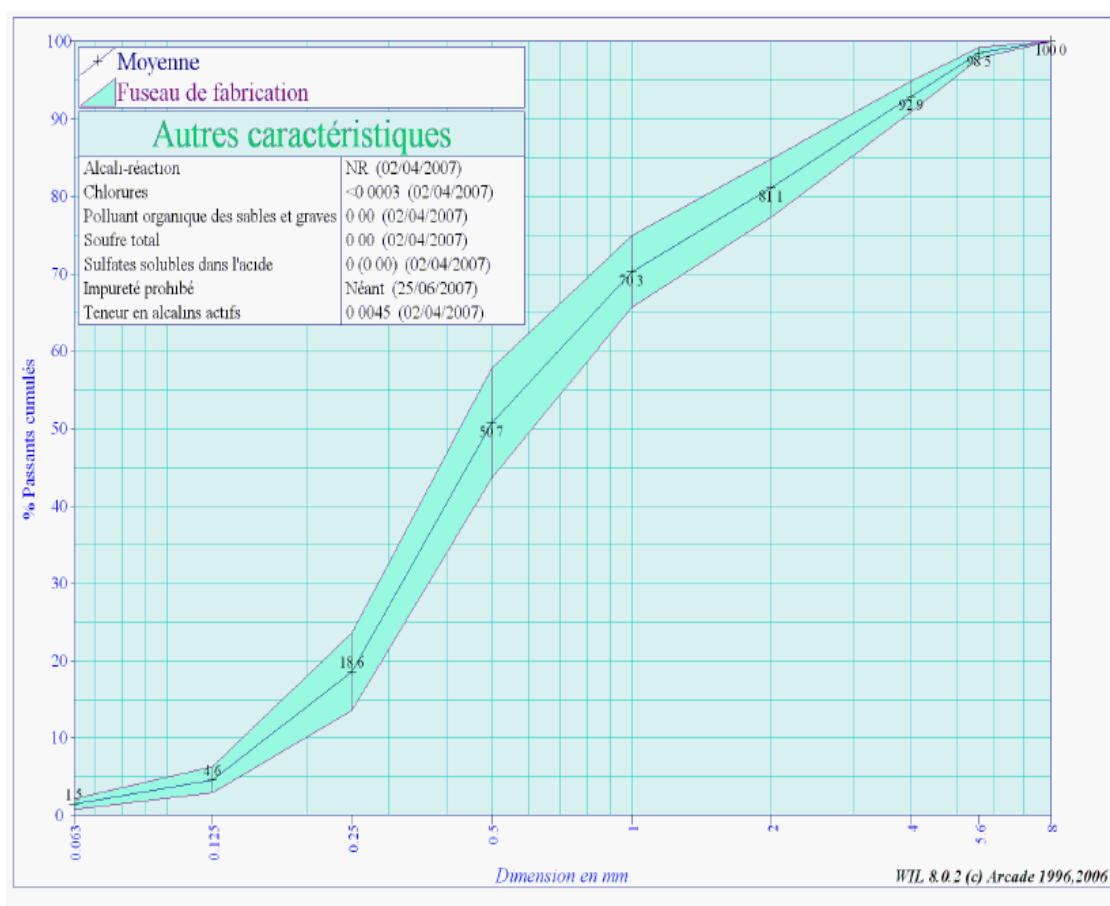


Figure IV- 1 : Courbe granulométrique du sable

1-1-3- L'eau

L'eau du robinet est utilisée pour le gâchage des bétons. Elle est supposée potable et ne contenir aucune impureté nuisible au béton. Elle a une masse volumique

estimée à 1000 kg/m³. Selon la norme EN 1008, cette eau est considérée comme appropriée pour la fabrication du béton et ne nécessite aucun essai.

1-1-4- Le superplastifiant

Le superplastifiant utilisé est le Cimfluid 3002 commercialisé par la société Axim Italcementi Group. Il appartient à la famille superplastifiant / haut réducteur / retardateur de prise. Conforme à la norme EN 934-2, il est obtenu à partir de polycarboxylates modifiés. Ses caractéristiques sont présentées dans le tableau IV-3. Dans cette étude, il est utilisé dans la fabrication des bétons à hautes performances et est dosé de façon à avoir une maniabilité constante.

Masse volumique à 20°C	1,080 kg/dm ³ ± 0,020
PH	5,5 ± 1,0
Extrait sec (NF EN 480-8)	30,8% ± 1,5%
Na ₂ O équivalent	≤ 1,5%
Cl ⁻	≤ 0,10%
Température de congélation	-18°C

Tableau IV- 3 : Caractéristiques du superplastifiant CIMFLUID 3002

1-2- Formulation des bétons

Dans cette étude, une substitution (de partielle à totale) des gravillons silico-calcaires par des gravillons de laitiers issus de l'élaboration d'aciers inoxydables est menée dans deux formulations de béton : béton à hautes performances (BHP) et béton ordinaire (BO). Les substitutions concernent les granulats de laitier EAF inox, les granulats de laitier AOD stabilisé et un mélange de granulats de laitier EAF inox et de laitier AOD stabilisé. Les compositions des bétons sont obtenues suivant la méthode Dreux-Gorisse. L'eau totale de malaxage est obtenue en corrigeant l'eau efficace par la teneur en eau et le coefficient d'absorption d'eau des granulats.

1-2-1- Les bétons à hautes performances

Des bétons à hautes performances (rapport Eau/Ciment E/C = 0,3) sont réalisés afin de mettre en évidence l'influence de la résistance des granulats de laitier sur le comportement des bétons. En effet, dans les bétons à hautes performances, les faciès de rupture sont trans-granulaires du fait de la meilleure résistance mécanique de la matrice cimentaire et de la bonne adhérence matrice-granulats. La résistance des

granulats joue donc un rôle plus important dans les bétons à hautes performances que dans les bétons ordinaires.

Sept types de béton à hautes performances ont été confectionnés, conformément à la norme EN 206 « Béton », pour évaluer l'influence de la substitution des gravillons naturels silico-calcaires 4/22,4 mm par les gravillons de laitiers issus de l'élaboration des aciers inoxydables de granulométrie similaire :

- un béton de référence constitué exclusivement de gravillons naturels silico-calcaires (SC),
- trois bétons contenant, en pourcentage volumique, 50% de gravillons silico-calcaires (SC) et 50% de gravillons de laitiers issus de l'élaboration d'aciers inoxydables (laitier EAF inox, laitier AOD stabilisé et le mélange de laitiers EAF inox et AOD stabilisé).
- trois bétons contenant 100% de gravillons de laitiers issus de l'élaboration d'aciers inoxydables (laitier EAF inox, laitier AOD stabilisé et le mélange de laitiers EAF inox et AOD stabilisé).

Le mélange laitier EAF inox et laitier AOD stabilisé est constitué en pourcentage massique de 60% de laitier AOD stabilisé et de 40% de laitier EAF inox, représentant le mix moyen de la production de laitier d'UGITECH S.A. Le volume de gravillon reste constant d'une formulation à l'autre. Ce qui entraîne des quantités (en masses) variables car la densité des granulats varie selon leur nature. La quantité d'adjuvant est déterminée par des essais préliminaires, de manière à obtenir une ouvrabilité comparable pour tous les BHP. Les différents bétons sont de classe de consistance S4 (entre 16 et 20 cm). Le tableau IV-4 présente les formulations réalisées pour les bétons à hautes performances.

Désignations	Béton de référence granulat silico-calcaire	Béton de granulat de laitier EAF inox		Béton de granulat de laitier AOD stabilisé		Béton de granulat de laitier Mélange EAF inox – AOD stabilisé		
	BHP-SC	BHP-EAF50	BHP- EAF100	BHP- AOD50	BHP- AOD100	BHP- Mél150	BHP-Mél1100	
% gravillon de laitier	0%	50%	100%	50%	100%	50%	100%	
Ciment CEM I 52,5 N (kg/ m³)	500	500	500	500	500	500	500	
SC	1052	526	0	526	0	526	0	
gravillon 4/20 (kg/m³)	Laitier EAF inox	0	592	1183	0	0	237	474
	Laitier AOD	0	0	0	600	1200	360	720
Sable 0/4 (kg/m³) SC	649	649	649	649	649	649	649	
Eau efficace (kg/m³)	150	150	150	150	150	150	150	
Superplastifiant (kg/m³)	3,3	3,6	3,8	3,6	3,7	3,7	3,9	
E/C _{eff}	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	
Affaissement (cm)	19	18	16	19	17	19	20	
Air occlus (%)	0,9	1,3	1,6	1,1	1,5	1,4	1,3	
Masse volumique (kg/m³)	2,41	2,47	2,52	2,49	2,56	2,48	2,53	

Tableau IV- 4 : Composition des bétons à hautes performances (BHP)

1-2-2- Les bétons ordinaires

Des bétons ordinaires ont également été réalisés pour confirmer ou infirmer les résultats obtenus sur les bétons à hautes performances et par soucis de comparaison aux bétons courants. Les propriétés mécaniques des BHP de granulats de laitier AOD stabilisé étant similaires à celles de BHP de granulats de laitier EAF inox, l'étude des bétons à matrice ordinaire n'est réalisée que sur un des deux granulats de laitier.

Trois types de béton ordinaire ont également été confectionnés [EN206]: un béton de référence constitué exclusivement de gravillons silico-calcaires et deux bétons avec substitutions respectives de 50% et 100% des gravillons silico-calcaires par des gravillons de laitier EAF inox. Le rapport E/C est constant et égal à 0.55 pour les trois BO. Ces bétons sont également de classe de consistance S4. Les bétons ordinaires ne contiennent pas de superplastifiant et leur composition est présentée dans le tableau IV-5.

Désignation	BO-L0	BO-L50	BO-L100
% gravillon de laitier	0%	50%	100%
Gravillon de laitier EAF inox 4/20 (kg/m ³)	0	573	1105
Gravillon silico-calcaires 4/20 (kg/m ³)	1048	509	0
Sable silico-calcaire (kg/m ³)	699	721	736
Ciment CEM I 52,5 N (kg/m ³)	370	370	370
Eau (kg/m ³)	204	204	204
E/C	0,55	0,55	0,55
Affaissement (cm)	19	17	17
Air occlus (%)	1,4	1,8	1,9
Masse volumique « T/m ³ »	2,31	2,37	2,42

Tableau IV- 5 : Composition des bétons ordinaires (BO)

1-2-3- Fabrication et mise en œuvre des éprouvettes de béton

Le processus de fabrication des éprouvettes de béton est le suivant :

- Détermination de la teneur en eau des matériaux (gravillons silico-calcaires, gravillons de laitier, sable) afin de corriger la quantité d'eau à introduire dans le malaxeur.

- Pesée des quantités nécessaires de granulats, de ciment et d'eau et/ou préparation du mélange eau / superplastifiant.
- Après pré-mouillage et séchage du malaxeur, les matériaux y sont introduits du plus gros granulat au plus fin (gravillons, sable, ciment).
- Malaxage à sec des différents matériaux introduits dans le malaxeur pendant une durée allant de 60 à 90 secondes.
- Ajout d'eau ou du mélange eau / superplastifiant (introduit en 3 fois) tout en continuant le malaxage pour une durée de 120 à 300 secondes (Figure IV-2).

Après vérification de l'affaissement (compris entre 16 et 21 cm) par l'essai au cône d'Abrams, le béton est coulé dans des moules cylindriques ou prismatiques. Les moules cylindriques, de dimensions 16x32 cm, sont principalement utilisés pour les essais de résistance à la compression et de résistance à la traction. Ceux de dimensions 15x30 cm sont utilisés pour les essais de perméabilité et de module d'élasticité dynamique. Les moules de dimensions 11x22 cm servent pour les essais de propriétés thermiques (conductivité, diffusivité et chaleur spécifique). Pour chaque type d'essai et pour chaque formulation, trois éprouvettes sont réalisées. Les moules prismatiques de dimensions 7x7x28 cm sont utilisés pour les essais de gonflement. La mise en place du béton dans les différents moules se fait par vibration. Les moules sont remplis en deux couches vibrées chacune pendant une durée de dix à quinze secondes. Pour lutter contre la dessiccation, les moules cylindriques sont ensuite recouverts de leur couvercle en plastique et les moules prismatiques d'une bâche en plastique.



Béton après malaxage

Figure IV- 2 : Fabrication des éprouvettes de béton

1-2-4- Mode de conservation des éprouvettes de béton

Vingt quatre heures après leur fabrication, les éprouvettes de béton sont démoulées. Elles sont conservées, jusqu'à la date d'essai dans des bacs remplis d'eau saturée à la chaux (Figure IV-3). Cela permet d'éviter le phénomène d'auto-dessiccation lors des réactions d'hydratation du ciment. La température dans la salle de conservation est d'environ 20°C (température ambiante). Ce mode de conservation a également pour avantage de favoriser les éventuelles réactions d'hydratation des composants des granulats de laitier EAF inox et des granulats de laitier AOD stabilisé.



Figure IV- 3 : Conservation des éprouvettes dans l'eau

2- Caractérisation des bétons de granulats de laitiers EAF inox et AOD stabilisé

Dans un premier temps, la mesure de l'affaissement, de la densité et de l'air occlus a permis de caractériser les différents bétons à l'état frais. Les mesures des résistances à la rupture et des modules d'élasticité de tous les bétons (BHP et BO) réalisés permettent d'évaluer l'influence des granulats de laitiers issus de l'élaboration d'aciers inoxydables sur les propriétés mécaniques d'un béton ordinaire et à hautes performances. L'évolution de ces propriétés mécaniques a fait l'objet d'un suivi dans le temps jusqu'à 365 jours. De même, afin d'évaluer l'influence des granulats de laitier sur la durabilité des bétons, la porosité et la perméabilité ont été mesurées. La mesure des déformations longitudinales d'éprouvettes prismatiques conservées dans l'eau a permis de comparer les variations dimensionnelles des bétons de granulats de

laitier EAF inox et AOD stabilisé à celles d'un béton de granulats silico-calcaires. Enfin, des observations aux microscopes électroniques à balayage ont été menées pour observer les modifications de la microstructure des granulats et l'interface pâte-granat après plusieurs mois d'immersion du béton.

2-1- Propriétés des bétons à l'état frais

2-1-1- Consistance

La consistance des bétons est déterminée par l'essai d'affaissement. Encore appelé essai au cône d'Abrams, cet essai est mené dans le souci de maintenir la même ouvrabilité pour les bétons réalisés. Il est donc effectué sur toutes les gâchées, suivant la norme EN 12350-2 « Essais pour béton frais : Essai d'affaissement ». L'essai consiste à compacter du béton frais dans un moule ayant la forme d'un tronc de cône et de mesurer l'affaissement du béton lorsque le cône est retiré (Figure IV-4). Dans cette étude, les bétons sont de classe S4. Les résultats pour chaque formulation sont reportés dans les tableaux IV-4 et IV-5. Pour les BHP comme pour les BO, l'affaissement des bétons décroît avec la proportion de gravillons de laitiers EAF inox et AOD stabilisé utilisés. Cela s'explique par la forme concassée des granulats de laitiers (contre semi-concassée pour les granulats silico-calcaires). La substitution de granulats roulés par des granulats concassés affecte l'ouvrabilité du béton. La diminution de l'affaissement des bétons pourrait aussi s'expliquer par la moins bonne compacité des granulats de laitiers (0,51 contre 0,58 pour les granulats silico-calcaires). Une plus grande porosité intergranulaire accroît la demande en eau et entraîne une réduction de l'affaissement. Dans cette étude, l'utilisation de superplastifiant dans le cas des BHP a permis de corriger les différences entre affaissement de ces bétons pour avoir une même consistance à la mise en œuvre. La quantité de superplastifiant utilisée augmente également avec la proportion des gravillons de laitier.



Figure IV- 4 : Mesure de l'affaissement sur béton frais

2-1-2- Masse volumique et teneur en air

La détermination de la masse volumique du béton frais est menée suivant la norme EN 12350-6 « Essais pour béton frais : Masse volumique ». La méthodologie repose sur la mesure de la masse du béton frais mis en place par serrage dans un récipient rigide et étanche dont le volume et la masse sont connus. La masse volumique du béton s'obtient par la formule

$$\rho = \frac{m_2 - m_1}{V}$$

avec ρ , la masse volumique du béton frais en kg/m^3 , m_1 la masse du récipient vide en kg, m_2 la masse du récipient entièrement rempli de béton serré à refus en kg et V le volume du récipient en m^3 .

La détermination de la teneur en air du béton est effectuée avec un manomètre (Figure IV-5) suivant la norme EN 12350-7 « Essais pour béton frais : Teneur en air - méthode de la compressibilité ». La méthodologie est la suivante :

- Placer le béton dans le récipient de l'aéromètre et vibrer le temps minimal nécessaire au serrage à refus du béton.
- Araser et lisser la surface du récipient rempli (Figure IV-5a). Placer le couvercle et s'assurer de la bonne étanchéité sous pression entre le couvercle et le récipient.
- Fermer la soupape principale, ouvrir les deux robinets et à l'aide d'une seringue, injecter de l'eau par un robinet jusqu'à ce qu'elle ressorte par l'autre robinet (Figure IV-5b).
- Fermer les deux robinets et stabiliser l'aiguille du manomètre au niveau de la pression initiale
- Ouvrir ensuite la soupape principale. La valeur lue sur le manomètre est le pourcentage apparent d'air, exprimé à 0,1 %.

Ces deux essais sont réalisés sur toutes les gâchées et les valeurs mesurées sont reportées dans les tableaux IV-4 et IV-5.

Les masses volumiques et les pourcentages apparents d'air occlus des bétons de gravillons de laitiers EAF inox et AOD stabilisé sont supérieurs à ceux des bétons de granulats silico-calcaires. La vibration étant la même pour tous les bétons, l'augmentation de la masse volumique des bétons frais est due à la densité plus élevée

des gravillons de laitier et celle du pourcentage apparent d'air occlus pourrait être expliquée par la plus forte porosité inter-granulaire des gravillons de laitier. La différence de pourcentage d'air occlus entre les bétons de granulats silico-calcaires et les bétons de granulats de laitiers EAF inox et AOD stabilisé est trop faible (0,5 % pour les BO et 0,7 % pour les BHP) pour créer une chute des résistances à la compression. Un pourcentage des vides de 2 % provoque une chute de résistance de 10 % [HACE09].

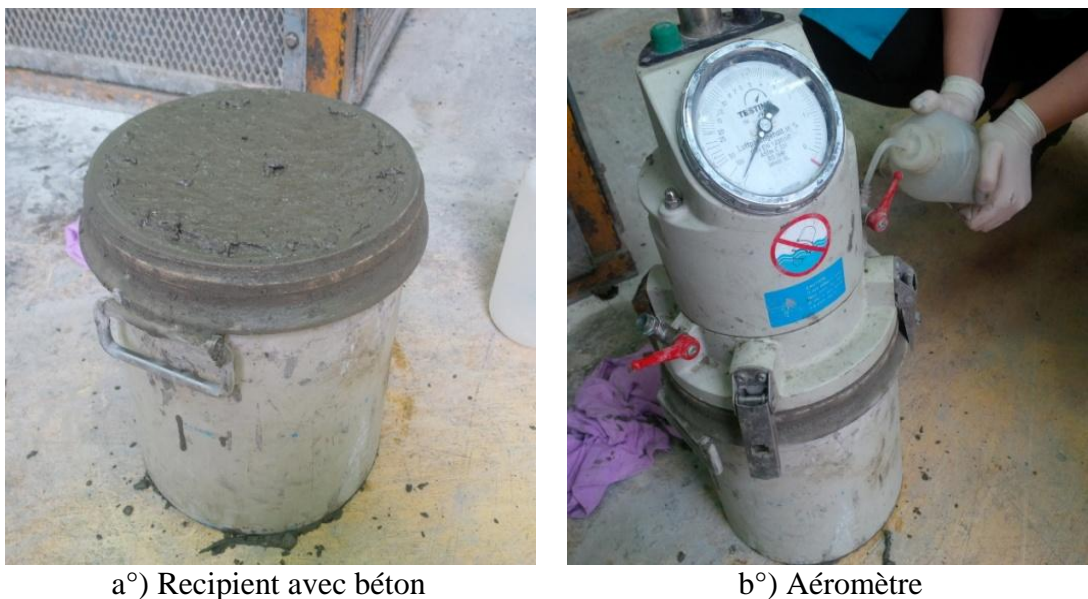


Figure IV- 5 : Mesure de l'air occlus

2-2- Propriétés mécaniques et thermo-physiques des bétons

Les caractéristiques mécaniques concernent les résistances à la compression et à la traction ainsi que le module d'Young dynamique. Les propriétés thermo-physiques regroupent la densité, conductivité thermique, la diffusivité et la chaleur spécifique.

2-2-1- Résistances à la compression et à la traction

L'essai de compression uniaxiale est réalisé suivant la norme EN 12390-3 « Essai pour béton durci – Résistance à la compression des éprouvettes ». Les extrémités des éprouvettes sont rectifiées par surfacage au soufre ou avec une rectifieuse. L'éprouvette est placée et centrée sur une presse hydraulique INSTRON de 3000 kN puis soumise à un taux de chargement de $0,5 \text{ MPa.s}^{-1}$ jusqu'à la rupture (Figure IV-6).

L'essai de traction est mené selon la norme EN 12390-6 « Essai pour béton durci – Détermination de la résistance en traction par fendage des éprouvettes ». Il consiste à appliquer suivant la génératrice d'une éprouvette cylindrique, un effort de compression sur une zone étroite (Figure IV-7). Les contraintes de traction orthogonales qui en résultent provoquent la rupture de l'éprouvette par traction. Celles-ci fournissent l'intensité de la résistance à la traction par fendage. Les éprouvettes sont centrées sur la presse hydraulique INSTRON de 3000 KN avec un gabarit de centrage. L'effort est appliqué à travers des bandes de chargement et un taux de chargement de $0,5 \text{ MPa.s}^{-1}$. La charge maximale qui provoque la rupture de l'éprouvette permet de calculer la résistance en traction par fendage suivant la formule :

$$f_{ct} = \frac{2 * F}{\pi * L * d}$$

avec f_{ct} la résistance en traction par fendage en MPa, F la charge maximale en N, L la longueur de la ligne de contact avec l'éprouvette en mm et d la dimension transversale nominale en mm.



Figure IV- 6 : Presse Schenck pour essai de compression



Figure IV- 7 : Essai de traction par fendage

Pour chacun de ces essais et pour chaque formulation de béton, trois éprouvettes 16 x 32 cm sont testées.

Afin de vérifier la conservation sur le long terme des résistances à la compression et à la traction des différents types de béton formulés, ces essais sont réalisés à plusieurs échéances 28, 90 et 365 jours.

Les résultats montrent une légère augmentation des résistances à la compression et à la traction des bétons de granulats de laitiers EAF inox et AOD stabilisé. La figure IV-8 montre les résistances en compression et en traction des bétons à hautes performances en fonction du type de granulats utilisés. Chaque valeur est une moyenne de trois mesures. Les écart-types varient de 1 à 3,5 MPa.

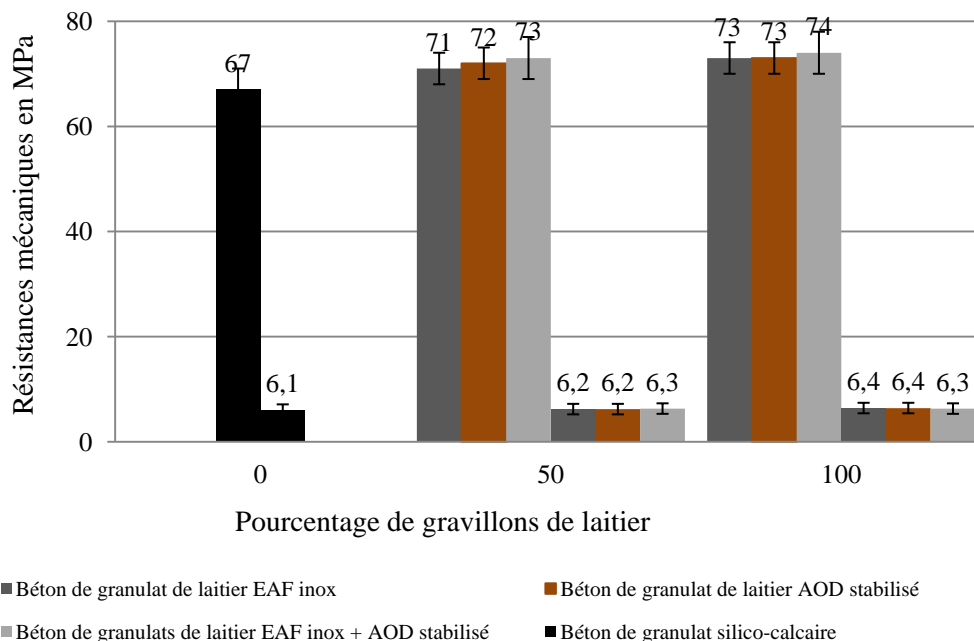


Figure IV- 8 : Résistances à la compression et à la traction à 28 jours des BHP de granulats de laitiers issus de l'élaboration d'aciers inoxydables

La résistance à la compression à 28 jours des BHP augmente de 67 à 73 MPa (soit 9 %) pour une substitution totale par les gravillons de laitier EAF inox ou les gravillons de laitier AOD stabilisé. Il n'y a pas de différences significatives entre les valeurs de résistances à la rupture des bétons de granulats de laitier EAF inox et celles des bétons de granulats de laitier AOD stabilisé. La résistance à la compression des bétons atteint 75 MPa pour le mélange EAF inox + AOD stabilisé. Cette amélioration des résistances est également observée pour les bétons ordinaires de granulats de laitier EAF inox (Figure IV-9). En ce qui concerne les résistances à la traction, l'augmentation due à l'utilisation des granulats de laitiers EAF inox et AOD stabilisé n'est pas vraiment remarquée. Les résultats indiquent des valeurs en très légère augmentation lorsque la fraction volumique de granulats de laitier augmente.

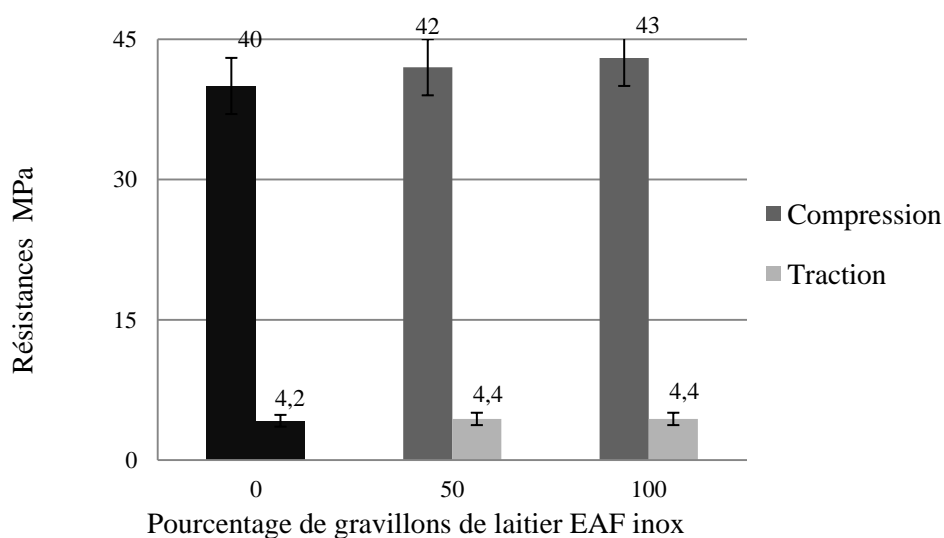


Figure IV- 9 : Résistances à la compression et à la traction à 28 jours des BO de granulats de laitier EAF inox

Les résistances à la compression obtenues ont permis de calculer le coefficient granulaire G à partir de la formule de Féret ci-dessous afin d'analyser la qualité des différents granulats.

$$\sigma_{28 \text{ jours}} = G \times \sigma_c \times \left(\frac{V_c}{V_c + V_e + V_v} \right)^2$$

Avec $\sigma_{28 \text{ jours}}$ la résistance à la compression du béton à 28 jours, G le coefficient granulaire, σ_c la classe vraie du ciment à 28 jours, V_c le volume de ciment, V_e le volume d'eau, V_v le volume des vides.

Les résultats sont présentés dans le tableau IV-6.

Type de granulats	Silico-calcaire	Laitier EAF inox	Laitier AOD stabilisé
Coefficient granulaire pour BHP	4,35	5,00	4,90
Coefficient granulaire pour BO	5,29	5,82	-

Tableau IV- 6 : Coefficients granulaires

Ces différentes valeurs de coefficients granulaires montrent que les granulats de laitiers sont légèrement meilleurs par rapport aux granulats silico-calcaires. Plus le coefficient granulaire est élevé, meilleure est la qualité du granulat sur le plan mécanique. Les granulats de laitiers ont donc une qualité meilleure à celle des

granulats silico-calcaires. Pour chaque type de granulats le coefficient granulaire est supérieur avec les BO qu'avec les BHP.

2-2-2- Module d'Young

Le module d'Young des bétons déterminé dans cette étude est le module dynamique. Il est obtenu par mesures acoustiques. Le matériel utilisé est l'appareil à ultrasons « Pundit » (Figure IV-10). Cet essai, réalisé en partie suivant la norme EN 12504-4, consiste à déterminer la vitesse de propagation V des ondes longitudinales dans le béton durci.



Figure IV- 10 : Appareil ultrasons PUNDIT

Le module d'élasticité dynamique s'obtient à partir de cette vitesse par la formule suivante :

$$V = \frac{L}{T} = \sqrt{\frac{E}{\rho_s} * \frac{(1 - \nu)}{(1 + \nu)(1 - 2\nu)}}$$

avec E le module d'Young du béton, ν le coefficient de Poisson ($\nu = 0,25$ pour les bétons), ρ_s la masse volumique réelle du béton, L la longueur de parcours de l'impulsion, T le temps que met l'impulsion pour parcourir la longueur et V la vitesse de propagation de l'impulsion.

La plus petite dimension latérale de l'éprouvette doit être supérieure à une valeur minimale qui dépend de la fréquence du transducteur. Dans cette étude, cette valeur minimale est égale à 65 mm. Les mesures sont faites sur des éprouvettes cylindriques 10 x 15 cm séchées jusqu'à masse constante dans l'étuve à 80°C. Quatre mesures sont faites sur chaque éprouvette et trois éprouvettes sont utilisées pour chaque formulation de béton.

Le module d'Young étant également un moyen de vérifier l'apparition d'endommagement éventuel dans les éprouvettes, ces mesures de module d'Young sont faites aux trois échéances 28, 90 et 365 jours.

L'utilisation des granulats de laitiers EAF inox et AOD stabilisé améliore également les modules d'Young des bétons ordinaires et à hautes performances (Figures IV-11 et IV-12). Les modules d'Young déterminés dans cette étude sont des modules dynamiques. Les écart-types varient de 0,5 à 1,4 GPa.

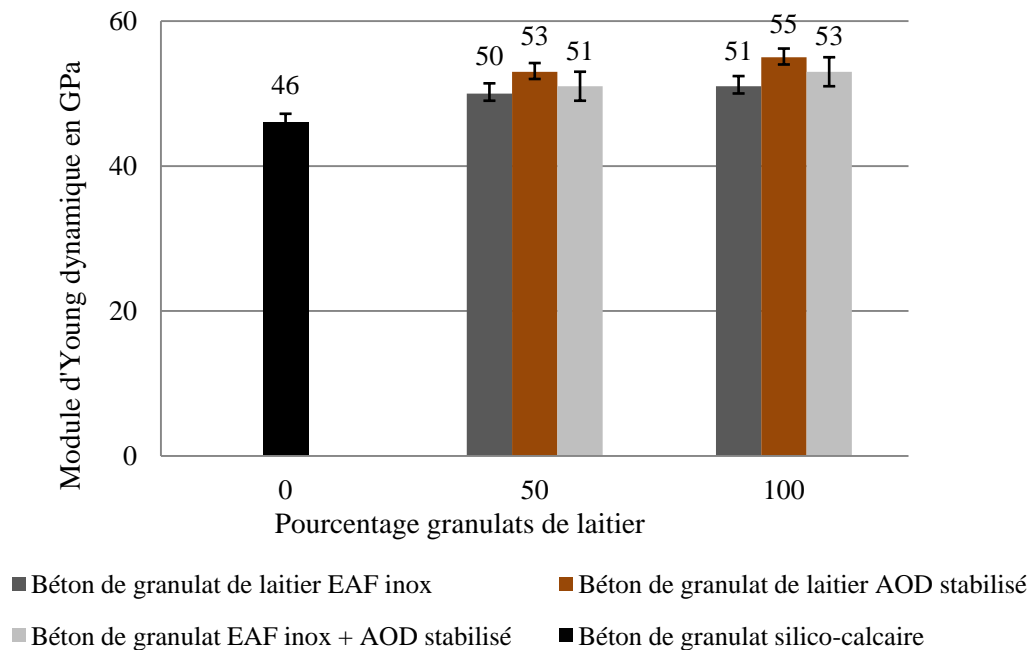


Figure IV- 11 : Module d'Young dynamique des BHP à 28 jours de granulats de laitiers issus de l'élaboration d'aciers inoxydables

Le module d'Young augmente avec la fraction volumique de granulats de laitier. Pour les bétons à hautes performances, l'augmentation du module d'Young est de 10 % quand les gravillons de laitier EAF inox sont utilisés et de 20% lorsque les gravillons de laitier AOD stabilisé sont utilisés. Les bétons fabriqués à partir du mélange de gravillons de laitiers EAF inox et AOD stabilisé montrent une augmentation du module d'Young de 15 %.

Cette augmentation des modules d'Young dynamiques des bétons de granulats de laitier est principalement due aux modules d'Young dynamiques des granulats de laitier. C'est ce que montrent les BHP qui vérifient la relation :

$$E_{\text{Béton laitier}} - E_{\text{Béton silico-calcaire}} \approx V_G (E_{\text{Granulat laitier}} - E_{\text{Granulat silico-calcaire}})$$

Avec E module d'Young dynamique, et V_G fraction volumique des gros granulats dans le béton. Le calcul nous donne des écarts respectifs entre les modules des bétons de laitier et ceux des bétons silico-calcaires (5,9 GPa pour le laitier EAF et 8,0 GPa pour le laitier AOD). Ces valeurs sont proches des écarts obtenus directement à partir des modules d'Young des bétons présentés à la figure IV-11 (5 GPa pour le laitier EAF et 9 GPa pour le laitier AOD).

Pour cette vérification, les modules d'Young des granulats de laitier sont déterminés par mesures ultrasoniques comme pour les bétons. Les éprouvettes, blocs de laitier secs (10 x 10 x 10 cm), subissent une impulsion vibratoire. La vitesse de propagation de cette impulsion est déterminée et permet de calculer le module dynamique. Trois échantillons sont utilisés pour chaque mesure. Les modules d'Young déterminés sont de 66 GPa pour le laitier EAF inox et 71 GPa pour le laitier AOD stabilisé. L'écart-type des mesures est de 1,1 GPa. Le laitier AOD est donc plus rigide que le laitier EAF. Ce résultat concorde avec les résistances à la fragmentation des granulats de laitier (plus élevée pour le laitier AOD que pour le laitier EAF). Le module d'Young des granulats silico-calcaires utilisé est pris égal à 52 GPa [NGUY13].

Pour les bétons ordinaires, l'évolution du module d'Young en fonction du pourcentage de granulats de laitier EAF inox est montrée dans la figure IV-12. L'augmentation du module d'Young due à l'utilisation des gravillons de laitier EAF inox est de 10,5 %. La relation $E_{\text{Béton laitier}} - E_{\text{Béton silico-calcaire}} \approx V_G (E_{\text{Granulat laitier}} - E_{\text{Granulat silico-calcaire}})$ n'est pas tout à fait vérifiée dans le cas des BO. En prenant en compte V_G , la différence de module calculée entre les bétons de granulat de laitier EAF et les bétons silico-calcaires de 5,9 GPa alors qu'en réalité cette différence est de 4 GPa.

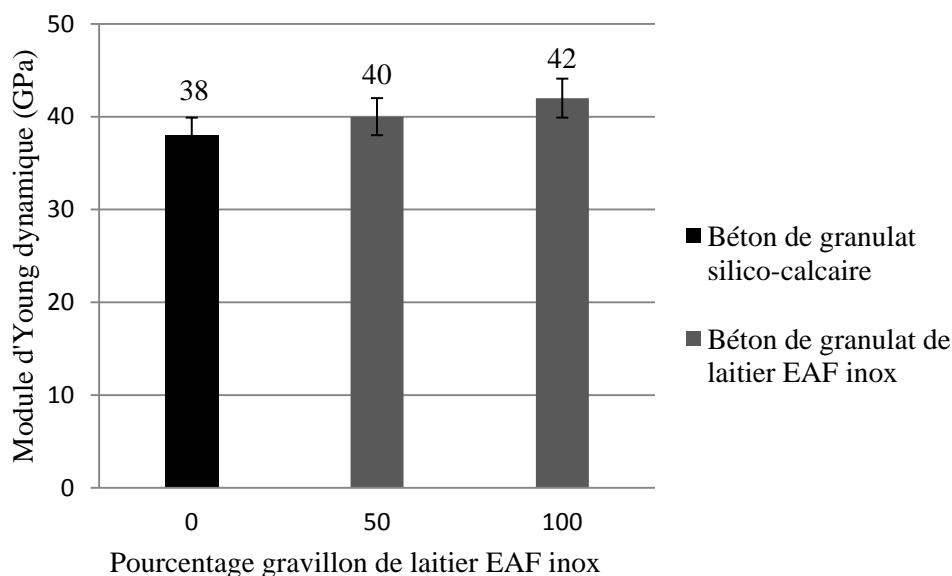


Figure IV- 12 : Module d'élasticité dynamique des BO de granulats de laitier EAF inox

Les bétons de granulats de laitiers (EAF inox, AOD stabilisé et mélange EAF inox + AOD stabilisé) ont montré des propriétés mécaniques meilleures que celles des bétons de granulats silico-calcaires seuls (augmentation d'environ 10 % des résistances à la compression) ([ADEG13a], [ADEG13b], [ADEG13c] et [ADEG13e]). Ces performances mécaniques sont dues à la résistance des granulats de laitiers d'aciérie inox (coefficient Los Angeles LA = 23 pour le laitier EAF inox et LA = 16 pour le laitier AOD stabilisé). Les propriétés physiques des granulats de laitier EAF inox et AOD stabilisé peuvent aussi expliquer ces bonnes propriétés mécaniques des bétons de granulats de laitiers issus de l'élaboration d'aciers inoxydables. En effet, la forme concassée et la surface rugueuse et poreuse de ces granulats de laitier peuvent favoriser une meilleure interaction entre eux et la matrice cimentaire. Ces résultats concordent avec ceux de [PELL09], [PELL13], [MAN04], [MAN06], etc.

2-2-3- Propriétés thermo-physiques

- Densité apparente

La technique utilisée suit la norme EN 18-459 « Essai pour béton durci – Essai de porosité et de masse volumique » (Figure IV-13). La procédure est similaire à celle de la porosimétrie par pesée hydrostatique recommandée par l'AFPC-AFREM [ARLI07]. La méthode donne la valeur globale de la porosité ouverte, mais ne permet

pas de caractériser la distribution des pores qui peut s'obtenir par la porosimétrie au mercure.



Figure IV- 13 : Mesure de la porosité et de la densité des bétons durcis

Les échantillons testés sont issus des éprouvettes 16 x 32 cm découpés à la scie. Pour chaque type de béton, l'essai est réalisé sur une dizaine d'échantillons. Ces échantillons sont d'abord mis dans une étuve à une température de 80°C jusqu'à ce que leur masse sèche devienne constante puis ils sont ensuite immergés dans de l'eau jusqu'à saturation complète (au bout d'une dizaine de jours). L'essai consiste à la détermination par pesée des :

- masse apparente dans l'eau après immersion dans l'eau de l'échantillon préalablement saturée ($m_{\text{sat}}^{\text{im}}$);
- masse dans l'air libre du même échantillon imbibé mais essuyé avec un linge pour enlever le surplus d'eau de la surface (m_{sat});
- masse à l'état sec après étuvage (m_{sec}).

La densité apparente D est calculée à partir de ces résultats par les expressions suivantes :

$$D = \frac{m_{\text{sec}}}{m_{\text{sat}} - m_{\text{sat}}^{\text{im}}}$$

Afin de discerner l'apparition ou non, au cours du temps, de fissurations dans les éprouvettes de béton, les évolutions de la densité apparente ont été mesurées à 3 échéances.

Les résultats des essais ont montré que les bétons de granulats de laitiers EAF inox et AOD stabilisé ont des densités légèrement supérieures à celles des bétons fabriqués exclusivement avec des granulats naturels. La densité des bétons à hautes performances composés de granulats silico-calcaires est de 2,42 lorsque celles des bétons à hautes performances de granulats de laitiers EAF inox et AOD stabilisé varie de 2,60 à 2,64 (Tableau IV-7). L'utilisation des granulats de laitier EAF et de laitier AOD stabilisé augmente donc la densité des bétons à hautes performances de 7 à 9 %. Pour les bétons ordinaires, la densité évolue de 2,27 à 2,46 (soit 8 %) avec l'utilisation des granulats de laitier EAF inox. Le tableau IV-7 montre la densité des bétons de granulats de laitiers à 28 jours.

% granulats de laitier	Granulats	Densité (%) à 28 jours	
		Moyenne	Ecart-type
0%	Silico-calcaire	2,4	0,15
	EAF inox	2,5	0,12
50%	AOD stabilisé	2,5	0,22
	EAF inox + AOD stabilisé	2,5	0,08
100%	EAF inox	2,6	0,19
	AOD stabilisé	2,6	0,24
	EAF inox + AOD stabilisé	2,6	0,17

Tableau IV- 7 : Densité des bétons de granulats de laitiers issus de l'élaboration des aciers inoxydables

- Propriétés thermiques

La conductivité thermique, la diffusivité et la chaleur spécifique sont les propriétés thermiques étudiées. Elles sont mesurées sur des échantillons découpés et taillés dans des éprouvettes de dimensions 11 x 22 cm âgées de 90 jours et conservées à l'eau. Les échantillons obtenus sont de forme demi-cylindrique de diamètre 11cm et d'épaisseur 4 cm (Figure IV-16). Les échantillons sont séchés à l'étuve à 80°C, jusqu'à masse constante c'est-à-dire une variation de masse inférieure à 0,1% après 24

heures. La durée de séchage est d'environ 30 jours. Le dispositif utilisé est un Hot-Disk TPS 1500 de Thermoconcept fonctionnant sur le principe de source plane transitoire TPS. Le principe du système est de fournir au matériau une puissance constante pendant un temps défini pour générer une augmentation de température. Le dispositif est composé d'une centrale d'acquisition des données, une sonde et un ordinateur (Figure IV-14). La sonde choisie, de rayon 9,868 mm et de type kapton consiste en une double spirale de nickel très fine (épaisseur 10 μm). Elle est à la fois la source de chaleur et la sonde de température.

Avant toute mesure, le système de mesure doit être vérifié avec des disques étalon (Figure IV-15). La sonde est ensuite placée en sandwich entre deux échantillons (Figure IV-16). Les résistances de contact liées aux couches d'air entre le matériau et la sonde sont réduites au maximum. Pour obtenir une bonne planéité aux surfaces en contact avec la sonde, les échantillons sont poncés. Au cours de l'impulsion de chaleur, la résistance thermique de la sonde est mesurée. Cette résistance thermique permet de déterminer l'augmentation de température de sonde qui est liée à la conductivité thermique, la capacité thermique et la diffusivité thermique de l'échantillon. Les valeurs de conductivité thermique et de diffusivité des échantillons testés sont fournies par le logiciel d'acquisition et de traitement des données.

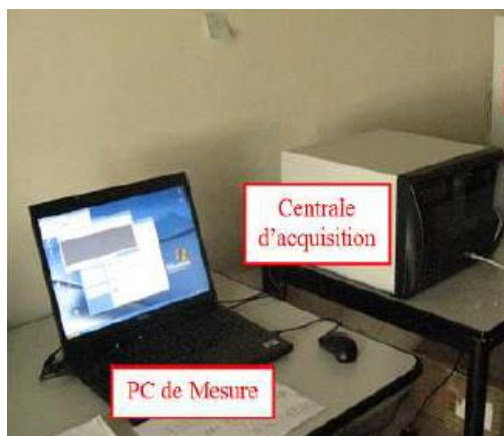


Figure IV- 14 : Système d'acquisition des données (propriétés thermiques)



Figure IV- 15 : Vérification du système de mesure



Figure IV- 16 : Mesure des propriétés thermiques

Les propriétés thermiques sont déterminées sur des BHP ayant pour granulat le mélange laitier EAF inox et laitier AOD stabilisé ainsi que les BO de granulat de laitier EAF inox. Pour chaque propriété thermique et pour chaque formulation, quatre échantillons sont utilisés. Les résultats montrent que la conductivité thermique et la diffusivité des bétons diminuent en fonction du pourcentage de granulats de laitier. Cette diminution peut être expliquée par le caractère plus poreux des granulats de laitier par rapport aux granulats ordinaires silico-calcaires. Le tableau IV-8 montre les propriétés thermiques des bétons testés.

Type de matrice	Type de béton	Types de granulats	Conductivité (W/mK)		Diffusivité (mm ² /s)		Chaleur spécifique (J/Kg°K)
			Moyenne	Ecart-type	Moyenne	Ecart-type	
Matrice à hautes performances	0 %	Silico-calcaire	2,22	0,095	1,27	0,033	725
	50 %	EAF inox + AOD stabilisé	1,87	0,027	1,07	0,049	716
	100 %	EAF inox + AOD stabilisé	1,76	0,051	0,96	0,031	704
Matrice ordinaire	0 %	Silico-calcaire	1,73	0,044	1,02	0,023	701
	50 %	EAF inox	1,51	0,064	0,93	0,018	657
	100 %	EAF inox	1,32	0,036	0,86	0,025	640

Tableau IV- 8 : Propriétés thermiques des bétons de granulats de laitiers issus de l'élaboration d'aciers inoxydables

La chaleur spécifique diminue avec la proportion des granulats de laitier. La chaleur spécifique des BHP de granulats de laitier est presque identique à celle des BO sans granulat de laitier.

La diffusivité des bétons de granulats de laitier étant plus faible que celle des bétons de granulats silico-calcaires, la chaleur mettra plus de temps à traverser les bétons de granulats de laitier EAF inox et AOD stabilisé que les bétons de granulats silico-calcaires.

La substitution de granulats silico-calcaires par des granulats de laitier conduit paradoxalement à des bétons plus denses, plus résistants mais moins conducteurs. Ceci est lié aux propriétés physiques et minéralogiques de ces granulats ; une plus forte porosité associée à la présence d'oxydes métalliques ou spinelles dans la phase solide.

3- Durabilité et stabilité dimensionnelle des bétons

La plus forte porosité des granulats de laitier pourrait éventuellement nuire à la durabilité du béton. Les indicateurs de durabilité que sont la porosité et la perméabilité des bétons sont étudiés ([ADEG13a], [ADEG13b], [ADEG13c] et [ADEG13e]). L'étude minéralogique et chimique a mis en évidence une faible quantité de Cao libre et MgO libre dans les granulats de laitiers, les laitiers AOD, ce qui peut induire durant le processus de vieillissement des réactions d'hydratation qui génère une expansion volumique des granulats. En milieu confiné l'augmentation de contrainte à l'interface peut entraîner une fissuration du matériau. Une instabilité des silicates bicalciques bêta (β -Ca₂SiO₄) dans le temps pourrait aussi diminuer les performances mécaniques de ce matériau. Ainsi cette partie présente les résultats d'un suivi sur un an des propriétés physico-mécaniques et des mesures de variations de dimensions d'éprouvettes conservées en eau. L'observation de la microstructure des bétons après 365 jours complète l'étude.

3-1- Evolution sur le long terme des propriétés mécaniques

La figure IV-17 montre l'évolution pendant un an des résistances à la compression des bétons à hautes performances de granulats de laitier EAF inox et AOD stabilisé.

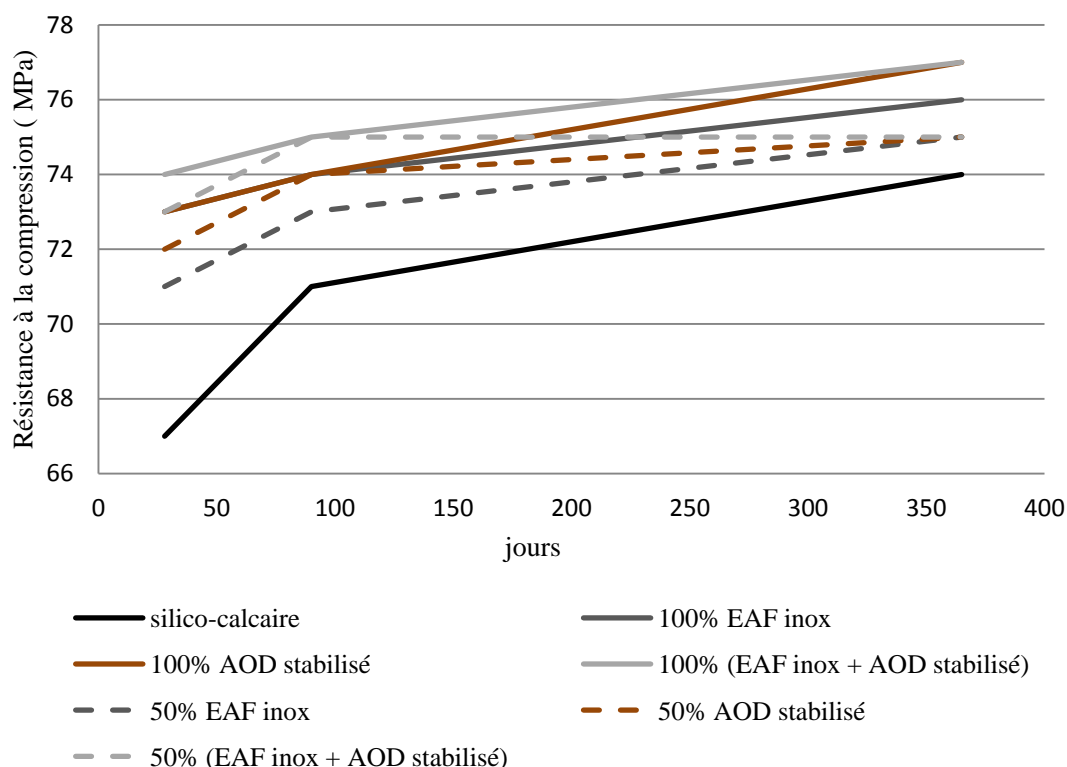


Figure IV- 17 : Evolution dans le temps de la résistance à la compression des BHP de granulats de laitiers issus de l'élaboration d'aciers inoxydables

Les résultats montrent une légère amélioration dans le temps des résistances à la compression de tous les bétons. Toutefois cette amélioration est plus marquée pour les bétons de granulats silico-calcaires que pour les bétons de granulats de laitier. La résistance des bétons de granulats silico-calcaires augmente de 10 % entre 28 et 365 jours alors que celles des bétons composés exclusivement de granulats de laitier EAF inox ou de granulats de laitier AOD stabilisé augmentent respectivement de 6 % et de 8 %.

Les résistances à la traction et les modules d'Young dynamiques des bétons de granulats de laitiers EAF inox et AOD stabilisé montrent également une augmentation dans le temps (Tableau IV-9 et Tableau IV-10). Les écarts entre les différentes compositions de béton ne dépassent pas l'écart type et ne mettent donc pas en évidence l'influence de la nature des granulats sur l'évolution des propriétés mécaniques des bétons dans le temps.

Ces résultats montrent qu'il n'y a pas de chute de résistances mécaniques des bétons de granulats de laitier EAF inox et AOD stabilisé suite à d'éventuelles réactions chimiques entre les granulats de laitier et la matrice cimentaire.

Chapitre IV : Bétons de granulats de laitiers EAF inox et AOD stabilisé : formulation, caractérisation, durabilité et stabilité volumique

% granulats de laitier	Granulats	Résistance à la traction (MPa)					
		à 28 jours		à 90 jours		à 365 jours	
		Moyenne	Ecart-Type	Moyenne	Ecart-Type	Moyenne	Ecart-Type
0%	Silico-calcaire	6,1	0,45	6,8	0,12	7,0	0,34
50%	EAF inox	6,2	0,90	6,8	0,31	6,8	0,59
	AOD stabilisé	6,2	0,62	6,4	0,47	6,6	0,27
	EAF inox + AOD stabilisé	6,3	0,12	6,4	0,23	6,9	0,65
100%	EAF inox	6,4	0,29	6,9	0,71	7,1	0,48
	AOD stabilisé	6,2	0,55	6,7	0,38	7,4	0,45
	EAF inox + AOD stabilisé	6,3	0,26	6,6	0,44	7,0	0,33

Tableau IV- 9 : Evolution dans le temps des résistances à la traction des BHP de granulats de laitiers EAF inox et AOD stabilisé

% granulats de laitier	Granulats	Module d'Young (GPa)					
		à 28 jours		à 90 jours		à 365 jours	
		Moyenne	Ecart-Type	Moyenne	Ecart-Type	Moyenne	Ecart-Type
0%	Silico-calcaire	46	0,6	46	1,0	49	0,5
50%	EAF inox	50	1,1	53	0,9	53	0,8
	AOD stabilisé	53	0,8	53	1,5	54	1,2
	EAF inox + AOD stabilisé	51	1,3	53	0,9	54	0,9
100%	EAF inox	51	0,9	51	1,4	54	0,3
	AOD stabilisé	55	0,7	57	1,1	57	1,0
	EAF inox + AOD stabilisé	53	1,0	57	0,8	58	1,3

Tableau IV- 10 : Evolution dans le temps des modules d'élasticité dynamiques des BHP de granulats de laitiers EAF inox et AOD stabilisé

3-2- Indicateurs de durabilité

La perméabilité aux gaz et la porosité à l'eau sont les indicateurs de durabilité des bétons mesurés dans cette étude.

3-2-1- Porosité accessible à l'eau

La porosité accessible à l'eau P est déterminée en même temps que la densité apparente. La méthodologie utilisée est la même. Elle est décrite au paragraphe II-2-1. La porosité accessible à l'eau P est calculée par la formule :

$$P = \frac{m_{\text{sat}} - m_{\text{sec}}}{m_{\text{sat}} - m_{\text{sat}}^{\text{im}}}$$

avec $m_{\text{sat}}^{\text{im}}$ la masse apparente dans l'eau après immersion dans l'eau de l'échantillon préalablement saturée, m_{sat} la masse dans l'air libre du même échantillon imbibé mais essuyé avec un linge pour enlever le surplus d'eau de la surface et m_{sec} la masse à l'état sec après étuvage

Dans cette étude, la porosité accessible à l'eau augmente avec le pourcentage de granulats de laitier d'élaboration d'aciers inoxydables contenus dans le béton. Pour les bétons à hautes performances (BHP), la porosité à l'eau obtenue sur des bétons de granulats de laitier EAF inox et AOD stabilisé varie de 12,1 % à 12,4 % pour une substitution totale des gravillons silico-calcaires (Tableau IV-11). Pour les bétons ordinaires, la porosité accessible à l'eau évolue de 10,8 % pour les bétons sans gravillon de laitier à 13 % lorsque les gravillons de laitier EAF inox sont utilisés. Le gain de porosité à l'eau des bétons dû à l'utilisation des granulats de laitier est comparable à la porosité supplémentaire apportée par les granulats de laitier. Cette augmentation est donc principalement due à la porosité des granulats de laitiers EAF inox et AOD stabilisé qui est légèrement supérieure à celle des granulats silico-calcaires. Bien que supérieure à la porosité des bétons de granulats silico-calcaires, la porosité des bétons de granulats de laitiers EAF inox et AOD stabilisé conviennent pour des classes d'environnement courantes [BARO08].

BHP de granulats :		silico-calcaire	Laitier EAF inox		Laitier AOD stabilisé		Laitier EAF inox + AOD stabilisé	
Pourcentage volumique de granulat de laitier		0%	50%	100%	50%	100%	50%	100%
Porosité	moyenne	9,9	10,9	12,4	11,1	12,1	11,1	12,4
	Écart-type	0,52	0,71	0,29	0,47	0,38	0,67	0,63

Tableau IV- 11 : Porosité à 28 jours des BHP de granulats de laitiers issus de l'élaboration d'aciers inoxydables

L'évolution dans le temps (28, 90 et 365 jours) de la porosité à l'eau des BHP composés exclusivement de gravillons de laitier EAF inox et AOD stabilisé est présenté dans le tableau IV-12. Les résultats montrent une légère diminution des porosités à l'eau en fonction du temps traduisant logiquement la poursuite de l'hydratation. Ce résultat est aussi observé pour les BHP de granulats silico-calcaires et est cohérent avec l'amélioration dans le temps des résistances mécaniques.

Type de granulats	Porosité accessible à l'eau (%)					
	28 jours		90 jours		365 jours	
	Moyenne	Ecart-type	Moyenne	Ecart-type	Moyenne	Ecart-type
Silico-calcaire	9,9	0,42	9,9	0,28	9,7	0,30
Laitier EAF inox	12,4	0,26	12,4	0,19	12,0	0,25
Laitier AOD stabilisé	12,1	0,31	12,1	0,22	12,0	0,37
Laitier EAF inox + AOD	12,4	0,22	12,1	0,15	11,8	0,18

Tableau IV- 12 : Evolution dans le temps des porosités des BHP de granulats 100 % laitiers issus de l'élaboration d'aciers inoxydables

3-2-2- Perméabilité aux gaz

L'essai de perméabilité aux gaz consiste à soumettre le corps d'épreuve à un gradient de pression de gaz constant. Il permet de mesurer la perméabilité apparente et d'en déduire la perméabilité intrinsèque. La perméabilité apparente est déterminée en régime permanent à partir de la mesure du débit volumique de gaz sortant de l'échantillon. La méthodologie utilisée et la préparation des échantillons sont réalisées suivant les recommandations de l'AFREM-AFPC [ARLI07]. La figure IV-18 montre le dispositif expérimental pour la mesure de la perméabilité aux gaz des bétons.



Figure IV- 18 : Mesure de la perméabilité aux gaz - Dispositif Cembureau

Pour cet essai, chaque éprouvette cylindrique 15 x 30 cm est découpée en cinq disques de dimensions 15 x 5 cm. Seuls les trois disques intermédiaires sont retenus et séchés à l'étuve à 80°C jusqu'à masse constante. L'essai de perméabilité étant réalisé à 20°C ± 2°C, les échantillons sont sortis de l'étuve 24 h avant l'essai et placés dans des sacs étanches. Les échantillons sont ensuite recouverts sur leur surface latérale d'un film adhésif d'aluminium puis placés dans la cellule d'essai contenant une chambre à air latérale et entre deux disques striés. Le gaz est ensuite injecté dans la cellule. La perméabilité apparente k_a est déterminée quand le régime devient stationnaire à partir de la formule suivante :

$$k_a = \mu \frac{2 * P_1 * Q * L}{A(P_1^2 - P_0^2)}$$

avec k_a la perméabilité apparente en m², A la section de l'éprouvette en m², Q le débit de gaz en m³.s⁻¹, L l'épaisseur de l'éprouvette dans la direction de l'écoulement en m, μ la viscosité dynamique du gaz d'essai en Pa.s, P_1 la pression absolue à l'entrée en Pa, P_0 la pression absolue à la sortie en Pa. Ici P_0 est la pression atmosphérique.

La perméabilité intrinsèque k_v est déduite des perméabilités apparentes avec la correction proposée par Klinkenberg :

$$k_a = k_v * \left(1 + \frac{\beta}{P_m} \right)$$

avec k_a la perméabilité apparente en m^2 , k_v la perméabilité intrinsèque en m^2 , P_m la moyenne de la pression absolue d'injection et de la pression absolue de sortie en Pa et β le coefficient de Klinkenberg qui dépend du gaz utilisé.

Dans cette étude, la détermination de la perméabilité intrinsèque k_v avec la correction de Klinkenberg est faite graphiquement en traçant la meilleure droite sur le graphe k_a en fonction de l'inverse de la pression moyenne ($1/P_m$, k_a) (Figure IV-19). Ce graphe s'obtient à partir de plusieurs mesures de perméabilité apparente k_a effectuées pour des pressions d'injection différentes. Pour chaque disque de dimensions 15 x 5 cm, les mesures de perméabilité apparente sont effectuées pour quatre pressions d'injection relatives : 1 bar, 1,5 bar, 2 bars et 3 bars. Deux débitmètres permettent de mesurer le débit en amont et en aval. A partir de ces perméabilités apparentes k_a , nous avons déterminé graphiquement la perméabilité intrinsèque k_v de chacune des formulations de bétons étudiées (Figure IV-19).

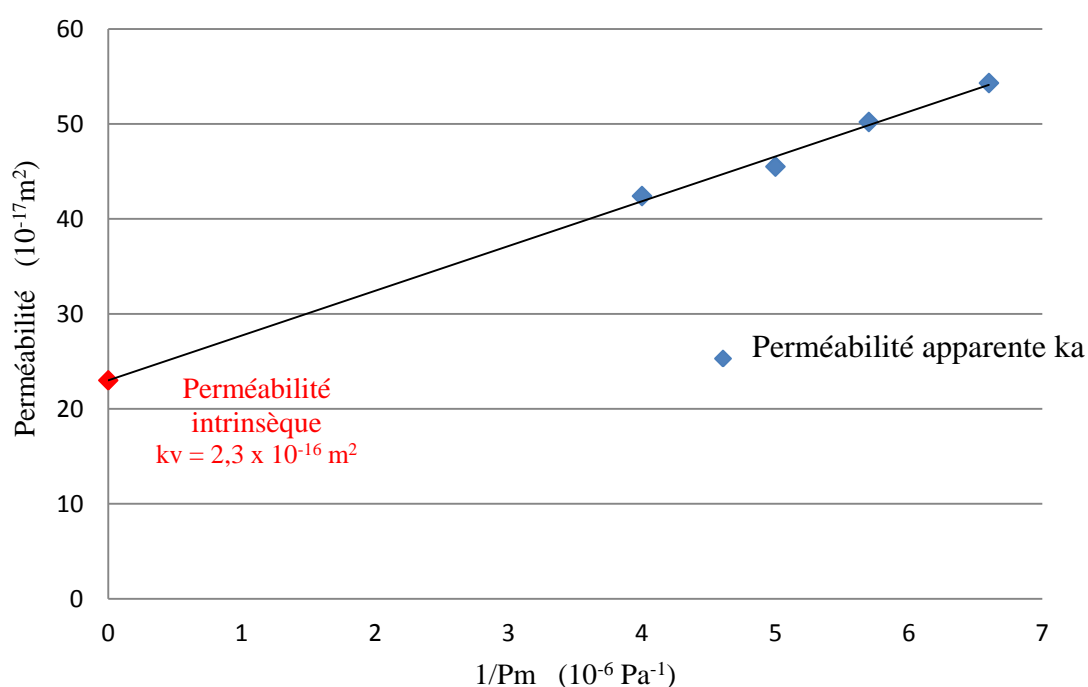


Figure IV- 19 : Mesure de la perméabilité intrinsèque d'un béton de granulat 100 % laitier EAF inox

Les résultats montrent que la perméabilité aux gaz augmente aussi avec le pourcentage de granulats de laitiers issus de l'élaboration d'aciers inoxydables dans le béton. La figure IV-20 montre l'évolution de la perméabilité des BHP de granulats de laitier EAF inox et AOD stabilisé en fonction du pourcentage de granulat de laitier. Celle-ci augmente avec le pourcentage de substitution en granulats de laitier, que ce

soit pour les EAF inox ou les AOD stabilisé. Pour les BHP, la perméabilité au gaz des bétons est de $0,9 \cdot 10^{-16} \text{ m}^2$ pour les bétons de granulats silico-calcaires et varie de 2 à $2,3 \cdot 10^{-16} \text{ m}^2$ pour les bétons de granulats de laitier EAF inox et AOD stabilisé. Pour les bétons ordinaires, elle passe de $1,6 \cdot 10^{-16} \text{ m}^2$ à $2,7 \cdot 10^{-16} \text{ m}^2$ lorsque les granulats de laitier EAF inox sont utilisés.

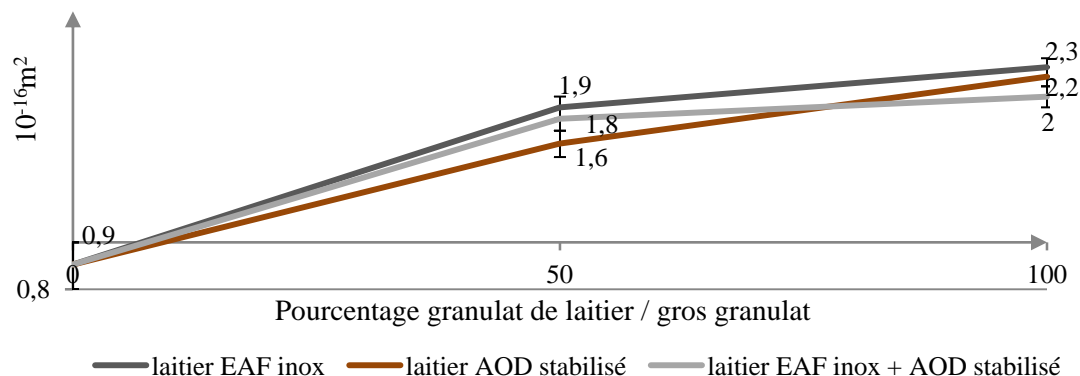


Figure IV- 20 : Perméabilité intrinsèque à 28 jours des BHP de granulats de laitiers issus de l'élaboration d'aciers inoxydables

Le graphe montre que les BHP de granulats de laitier EAF inox et AOD stabilisé sont un peu plus perméables que les BHP de granulats silico-calcaires. A formulation identique, les bétons composés de granulats de laitiers issus de l'élaboration d'aciers inoxydables peuvent être de ce fait plus sensibles à la pénétration d'agents agressifs et aux cycles de gel - dégel. Mais comme pour la porosité, la perméabilité aux gaz pourrait être améliorée par l'ajout de fillers ou de fumée de silice.

3-3- Stabilité dimensionnelle et observations microscopiques de l'interface granulat - matrice cimentaire

3-3-1- Stabilité dimensionnelle

La stabilité dimensionnelle est vérifiée au moyen d'un essai de gonflement libre du béton. L'objectif de cet essai est de déterminer à l'aide d'un retractomètre (Figure IV-21), la déformation longitudinale d'éprouvettes prismatiques de dimensions 7 x 7 x 28 cm conservées dans de l'eau saturée à la chaux et maintenue à 20°C environ. La procédure s'inspire de la norme NF P 18-454 et est réalisée dans cette étude à 28, 90 et 365 jours.



Figure IV- 21 : Mesure du gonflement au retractomètre

Cette mesure de variation dimensionnelle s'accompagne de la mesure de la variation de masse des éprouvettes à ces mêmes échéances.

Afin d'obtenir des mesures précises, des plots de mesure en acier inoxydable sont disposés au centre des faces inférieure et supérieure des éprouvettes de béton. Un barreau étalon de 282 mm de longueur est également utilisé pour vérifier avant chaque mesure le zéro du comparateur. Le comparateur a une précision de 10^{-4} millimètre.

A chaque échéance, l'éprouvette prismatique est disposée dans la même configuration que celle de la mesure initiale. Trois éprouvettes prismatiques de dimensions 7 x 7 x 28 cm sont utilisées pour chaque formulation de béton. La mesure initiale est prise au démoulage soit 24 heures après la fabrication des éprouvettes de béton. A chaque échéance de mesure, on calcule les deux grandeurs suivantes :

- la déformation longitudinale de chaque prisme en % avec une précision de quatre chiffres après la virgule :

$$\Delta\varepsilon = \frac{L_t - L_0}{L_0}$$

avec L_0 la longueur de l'éprouvette mesurée au démoulage (béton âgé de 24 heures) et L_t la longueur de l'éprouvette mesurée à 28, 90 ou 365 jours.

- la variation de la masse de chaque prisme en % en conservant un chiffre après la virgule :

$$\Delta m = \frac{m_t - m_0}{m_0}$$

avec m_0 la masse de l'éprouvette mesurée au démoulage (béton âgé de 24 heures) et m_t la masse de l'éprouvette mesurée à 28, 90 ou 365 jours.

La variation de masse est déterminée pour vérifier s'il n'y a pas de chute de masse pendant l'essai.

La figure IV-22 montre l'évolution dimensionnelle jusqu'à un an des bétons formulés. Chaque valeur est une moyenne de trois mesures réalisées sur trois éprouvettes prismatiques de dimensions 7 x 7 x 28 cm. Entre 24 heures et 28 jours, un retrait est observé pour les bétons de granulats de laitier EAF inox et pour les bétons de granulats silico-calcaires. Ce retrait est lié à l'auto-dessiccation du béton au cours de l'hydratation. L'eau présente dans la microstructure est progressivement consommée par la réaction d'hydratation. Du fait de la très faible perméabilité du béton, l'eau environnante ne peut combler cette consommation immédiatement. Un équilibre air/eau/solide se met en place, conduisant à une pression capillaire dans le fluide (pression négative). Le solide est alors mis en compression isotrope pour équilibrer la dépression capillaire. Cette compression se traduit à l'échelle macroscopique par un retrait dit d'auto-dessiccation. Ce retrait n'est pas observé dans les bétons de granulats de laitier AOD stabilisé. Le volume de granulats, le rapport E/C et la nature du ciment étant les mêmes pour toutes les formulations de bétons, les différences de variation dimensionnelle sont liées à la nature des granulats.

Après 365 jours, les bétons de granulats de laitiers EAF inox et les bétons de granulats AOD stabilisé montrent un gonflement supérieur à celui des bétons de granulats silico-calcaires : 0,017 % pour les bétons de granulats de laitier EAF inox et 0,026 % pour les bétons avec les granulats de laitier AOD stabilisé, contre 0,008 % pour les bétons de granulats silico-calcaires. Les bétons fabriqués avec le mélange EAF inox et AOD stabilisé ont un gonflement situé logiquement entre celui des bétons fabriqués seulement avec les granulats de laitier EAF inox et celui des bétons de

granulats de laitier AOD stabilisé. Le gonflement des bétons augmente avec le pourcentage volumique de granulats de laitiers EAF inox et AOD stabilisé.

Le taux d'élongation de l'éprouvette avec le temps n'est pas significativement différent d'une formulation à l'autre après 28 jours. Les différences de comportement s'expliquent donc essentiellement par ce qu'il se passe pendant les 28 premiers jours.

Selon la recommandation FD P 18-456, la limite admissible de déformations longitudinales est de 0,03% pour les éprouvettes de béton conservées pendant un an dans une eau à 60°C. Les valeurs de gonflement obtenues dans cette étude sur des éprouvettes conservées à 20°C restent toutefois modestes et sont inférieures à cette limite. De plus, suivant la littérature, les valeurs de gonflement obtenues correspondent aux expansions des bétons fabriqués avec des granulats non réactifs à l'alcali-réaction (de 0,01% à 0,03% à 365 jours) [CARL02].

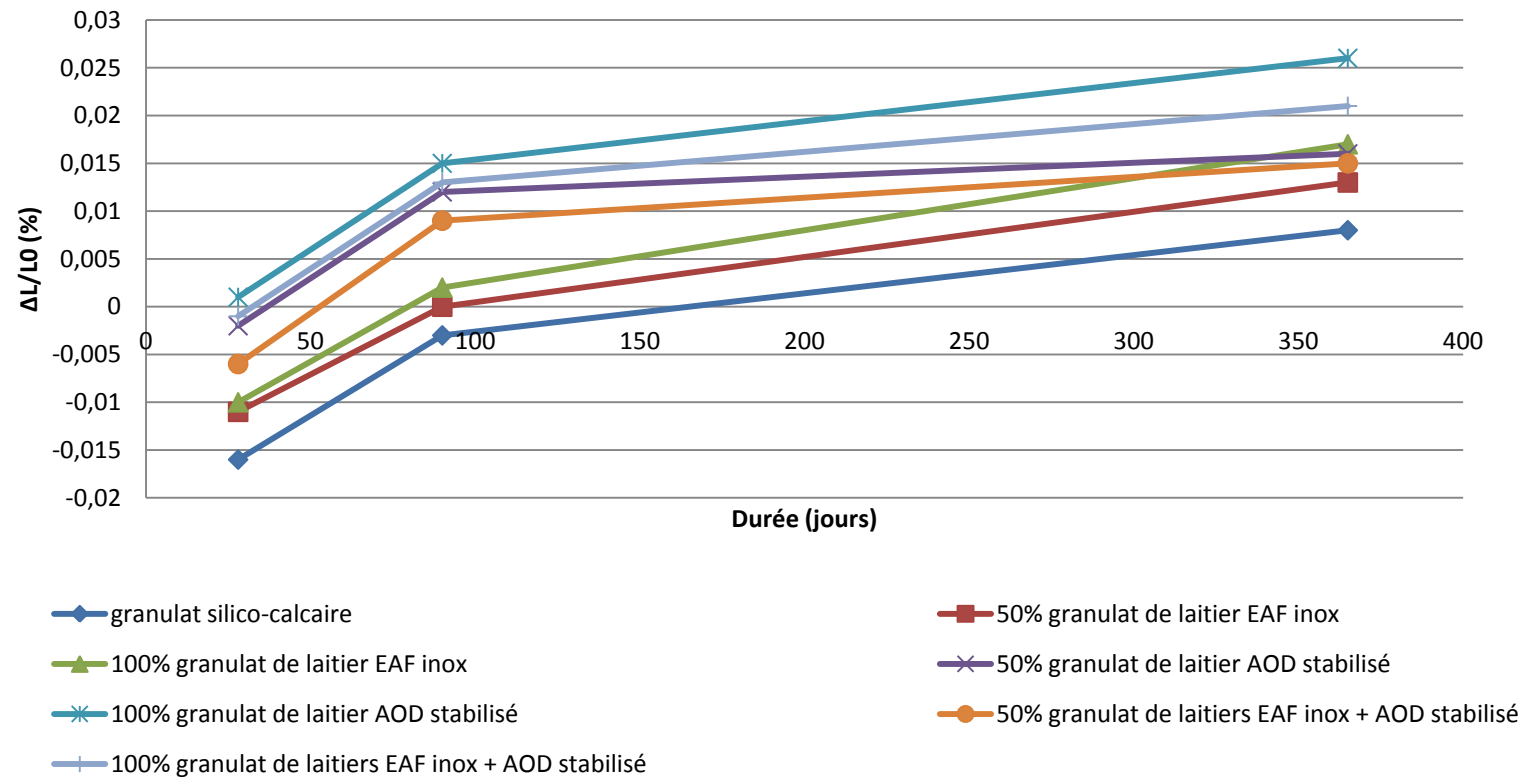


Figure IV- 22 : Variation dimensionnelle des BHP de granulats de laitiers issus de l'élaboration d'aciers inoxydables

Cette diminution voire suppression du retrait observée à 28 jours notamment pour les bétons AOD pourrait éventuellement s'expliquer par des phénomènes de gonflement qui viendraient compenser le retrait endogène.

Les analyses DRX n'ayant pas montré la présence de phases vitreuses, ni dans les granulats de laitier EAF inox, ni dans les granulats de laitier AOD stabilisé. Cela confirme que le gonflement ne provient pas de phénomène d'alcali-réaction des granulats de laitiers EAF inox ou AOD stabilisé. Des observations au MEB réalisées sur des granulats de laitiers prélevés dans des éprouvettes de bétons (BHP) âgés de 365 jours ne montrent pas non plus la présence d'ettringite dans les bétons de granulats de laitier étudiés.

On peut donc penser que le gonflement serait dû à la pression générée par les cristaux de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ et $\text{Mg}(\text{OH})_2$. En effet, les analyses DRX et les observations au MEB et EDS ont montré de faibles proportions de MgO dans les granulats de laitier AOD stabilisé (chapitre 3). De plus, de la chaux (CaO) libre est détectée en faible quantité suivant la norme EN 1744-1 aussi bien dans les granulats de laitier EAF inox que dans les granulats de laitier AOD stabilisé. Le plus fort gonflement mesuré pour les bétons de laitier AOD est donc cohérent avec les observations aux MEB-EDS qui mettaient en évidence pour cette catégorie de laitier la présence de MgO libre.

Toutefois les analyses DRX effectuées sur des granulats d'éprouvettes conservées 365 jours dans l'eau ne montrent pas la présence de $\text{Mg}(\text{OH})_2$. La quantité formée n'est peut-être pas suffisante pour être détectable par diffraction aux rayons X.

La différence de retrait à 28 jours peut aussi s'expliquer par la différence de compressibilité des bétons. Par ailleurs il faut noter que les granulats de laitier sont plus rigides que les granulats silico-calcaires et de ce fait le squelette granulaire présente une plus forte opposition aux déformations de la pâte cimentaire limitant ainsi la valeur du retrait [BOUA07].

3-3-2- Observations microscopiques des réseaux de fissures

Des observations au microscope électronique à balayage (MEB) et des analyses par spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie (EDS) sont faites sur les échantillons de béton âgés de 365 jours afin d'observer et d'analyser le réseau de fissures à l'interface granulat – matrice cimentaire (Figure IV-23). L'objectif est de comparer les éventuels réseaux de fissures dans les échantillons de béton de référence contenant des granulats silico-calcaires avec ceux des bétons de granulats de laitier EAF inox et de laitier AOD stabilisé.

Comme au chapitre 3, le matériel est un microscope électronique à balayage LEICA S430i fonctionnant en mode électrons secondaires et la préparation des échantillons est similaire : imprégnation, polissage et métallisation.

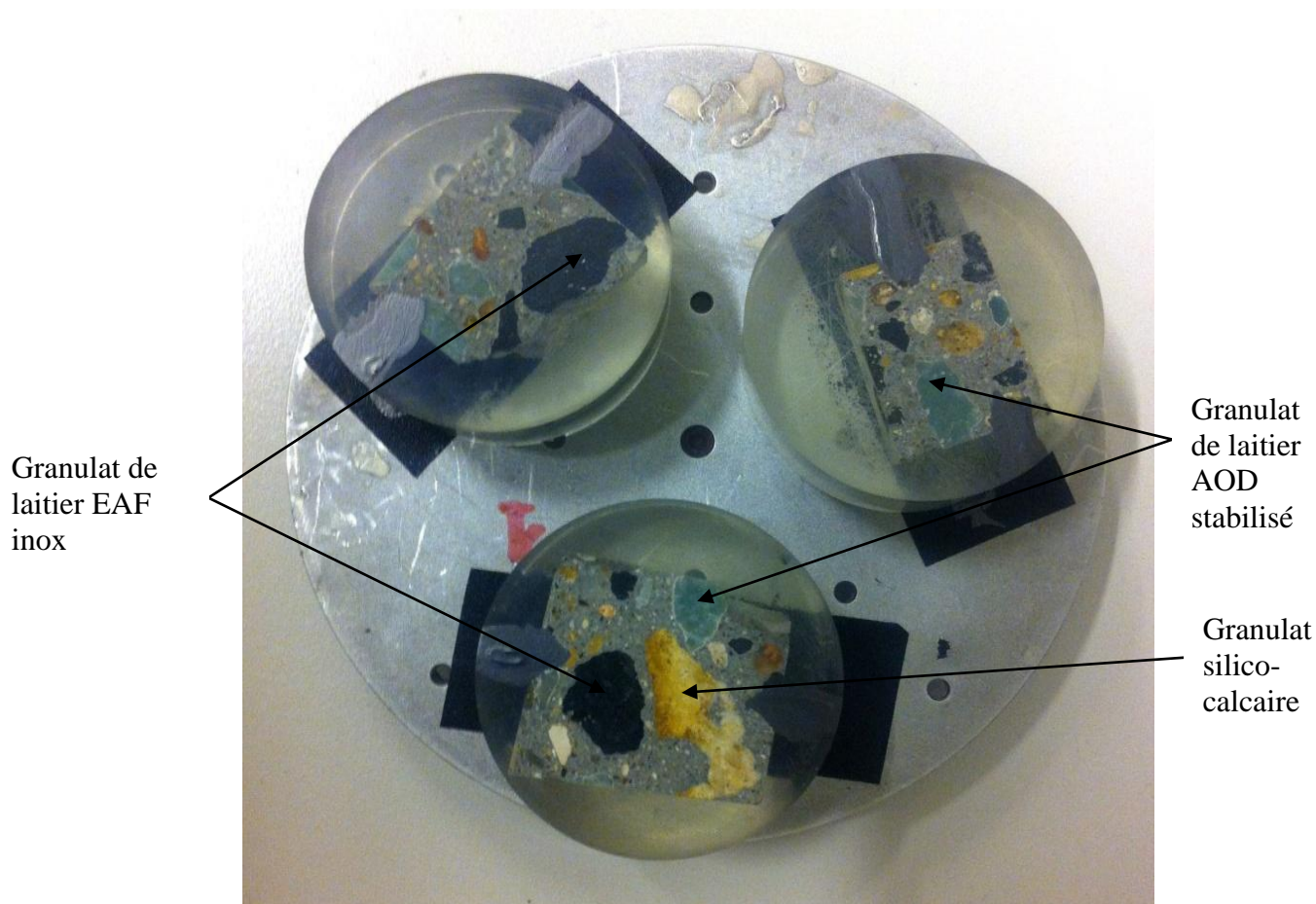


Figure IV- 23 : Echantillons de bétons de granulats de laitiers EAF inox et AOD stabilisé pour observations au MEB

Les figures IV-24, IV-25 et IV-26 montrent les images obtenues au MEB.

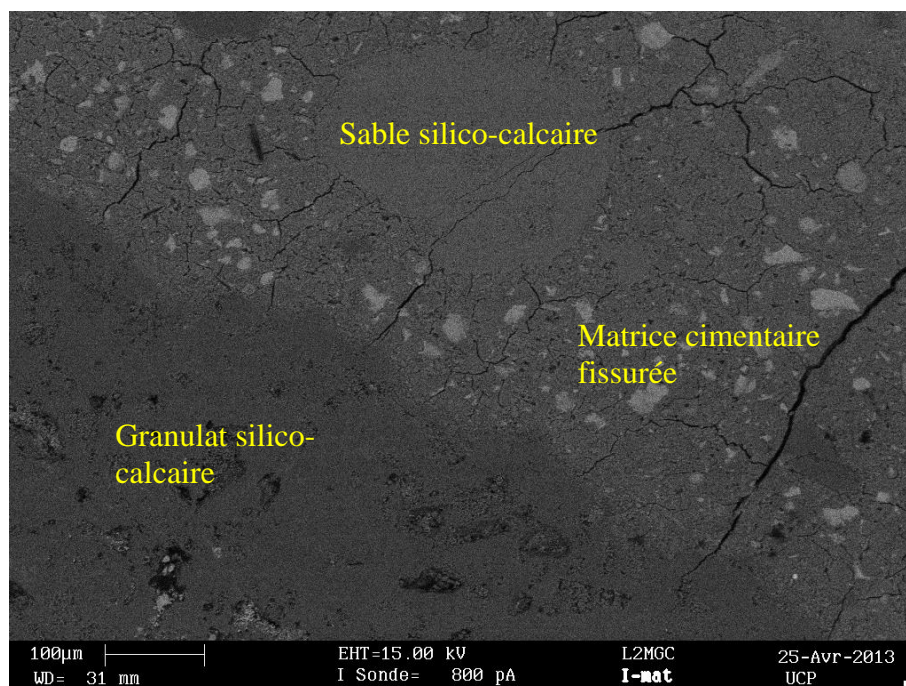


Figure IV- 24 : Observation au MEB de l'interface granulat silico-calcaire – matrice cimentaire dans les bétons âgés de 365 jours

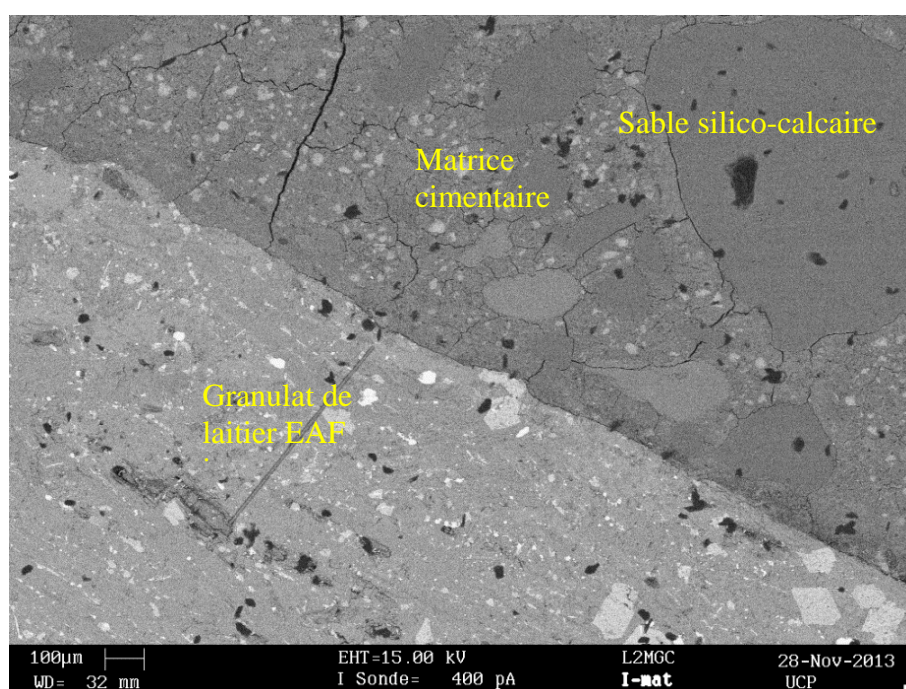


Figure IV- 25 : Observation au MEB de l'interface granulat de laitier EAF inox – matrice cimentaire dans les bétons âgés de 365 jours

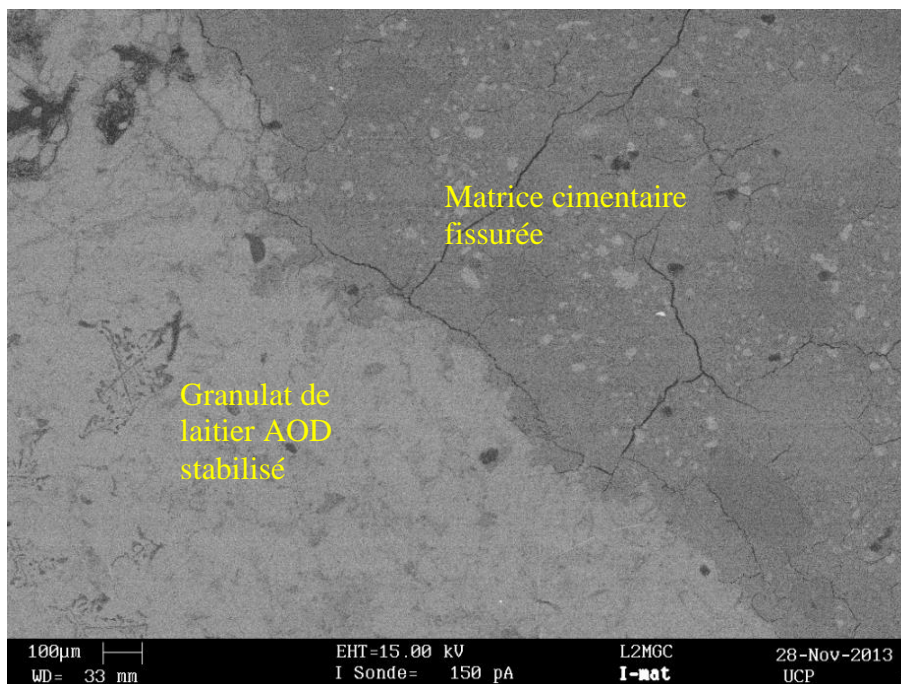


Figure IV- 26 : Observation au MEB de l'interface granulat de laitier AOD stabilisé – matrice cimentaire dans les bétons âgés de 365 jours

Les figures 24 à 26 montrent qu'après 365 jours, des fissurations sont apparues dans la matrice cimentaire. Les fissurations détectées sont certainement dues à la préparation de l'échantillon. Tous les granulats (silico-calcaire, laitier EAF inox et laitier AOD stabilisé) sont restés intacts pour l'ensemble des six échantillons observés. La comparaison du pourtour des granulats de différentes natures ne montre pas plus de fissures radiales ou tangentielles pour les granulats de laitier AOD stabilisé. Aucune fissuration de granulats de laitiers EAF inox et AOD stabilisé qui pourraient résulter de potentielles réactions expansives n'est observée.

4- Conclusion

L'utilisation des granulats de laitiers issus de l'élaboration d'aciers inoxydables modifie les propriétés des bétons. Le granulat de référence utilisé dans cette étude est un granulat silico-calcaire issu des alluvions de la Seine. Différentes formulations de bétons composés de granulats EAF inox, AOD et d'un mélange EAF-AOD ont été étudiées avec des pourcentages de substitution volumique du gros granulat de 50 et 100 %. Deux rapports E/C, 0,55 et 0,3, ont été testés en conservant le même volume de granulat.

A l'état frais, pour les BHP comme pour les BO, l'affaissement des bétons décroît avec la proportion de gravillons de laitier EAF inox et AOD stabilisé utilisés. Cela pourrait s'expliquer par la forme concassée des granulats de laitiers. Les pourcentages apparents d'air occlus des bétons de gravillons de laitiers EAF inox et AOD stabilisé sont supérieurs à ceux des bétons de granulats silico-calcaires. La vibration étant la même pour tous les bétons, l'augmentation du pourcentage apparent d'air occlus pourrait être expliquée par la plus forte porosité inter-granulaire des gravillons de laitier.

A l'état durci, les bétons de granulats de laitiers EAF inox et AOD stabilisé ont des densités et des porosités légèrement supérieures à celles des bétons fabriqués exclusivement avec des granulats naturels silico-calcaires. Les augmentations de la densité et de la porosité des bétons s'expliquent respectivement par les plus fortes densités et porosités des granulats de laitier. Le pourcentage d'air occlus est plus élevé dans les bétons de granulats de laitier et peut également expliquer l'augmentation de porosité des bétons. Cette augmentation de densité s'accompagne d'une légère amélioration de la résistance à la compression et de la résistance à la traction. Le module d'Young augmente lui de façon plus significative. Ces meilleures performances mécaniques sont dues à la bonne résistance et à la plus forte rigidité des granulats de laitiers EAF inox (coefficient Los Angeles LA = 23 et module d'Young $E = 66$ GPa) et des granulats de laitier AOD stabilisé (LA = 16 et $E = 71$ GPa). Les augmentations des résistances à la compression et à la traction ne diffèrent pas selon le type de granulats de laitier utilisé (EAF inox ou AOD stabilisé) contrairement à l'augmentation de la rigidité (20 % pour le laitier AOD stabilisé contre 10 % pour le laitier EAF inox). L'amélioration des résistances mécaniques est aussi bien observée dans les bétons à hautes performances que dans les bétons de granulats ordinaires. Les propriétés physiques des granulats de laitier EAF inox et AOD stabilisé peuvent aussi expliquer ces bonnes propriétés mécaniques des bétons de granulats de laitiers issus de l'élaboration d'aciers inoxydables. En effet, la forme concassée et la surface rugueuse et poreuse de ces granulats de laitier peuvent favoriser une meilleure interaction entre eux et la matrice cimentaire. Les coefficients granulaires recalculés avec la formule de Ferêt indiquent que les granulats de laitiers sont sensiblement meilleurs que les granulats silico-calcaires pour les propriétés mécaniques des bétons. En ce qui concerne les propriétés thermiques, l'utilisation des granulats de laitiers EAF inox et AOD stabilisé diminue la conductivité thermique de plus de 20 % (1,73 W/m.K pour les BO de granulats silico-calcaires contre 1,32 W/m.K pour les BO de granulats de laitier EAF inox) et la diffusivité thermique des bétons. La plus forte porosité du béton

explique ce résultat. La chaleur mettra plus de temps à traverser les bétons de granulats de laitier EAF inox et AOD stabilisé que les bétons de granulats silico-calcaires.

Les indicateurs de durabilité des bétons sont aussi modifiés par l'utilisation de granulats de laitiers EAF inox et AOD stabilisé. La porosité accessible à l'eau et la perméabilité au gaz augmentent légèrement avec le pourcentage de granulats de laitiers issus de l'élaboration d'aciers inoxydables contenus dans le béton. A formulation identique, les bétons composés de granulats de laitiers EAF inox et AOD stabilisé peuvent être de ce fait plus sensibles à la pénétration d'agents agressifs et aux cycles de gel - dégel. Mais la porosité à l'eau et la perméabilité au gaz pourraient être améliorée par l'optimisation de la granulométrie des granulats et par l'ajout de fillers ou d'ultra-fines. Le suivi dans le temps des propriétés mécaniques et physiques d'éprouvettes conservées dans l'eau n'a pas montré d'endommagement du matériau lié à d'éventuelles réactions chimiques au sein du granulat ou entre la pâte et les granulats.

La stabilité dimensionnelle au cours du temps d'éprouvettes de bétons de granulats de laitiers EAF inox et AOD stabilisé conservées dans l'eau est étudiée. Deux phases sont observées. Premièrement un retrait est observé entre 24 heures et 28 jours pour les bétons de granulats de laitier EAF inox et pour les bétons de granulats silico-calcaires. Ce retrait lié aux réactions chimiques entre l'eau et le ciment n'est pas observé dans les bétons de granulats de laitier AOD stabilisé. Ensuite un gonflement entre 28 jours et 365 jours des bétons de granulats de laitiers EAF inox et AOD stabilisé supérieur à celui des bétons de granulats silico-calcaires est mesuré. Le gonflement des bétons AOD est supérieur à celui des bétons EAF et augmente avec la fraction volumique de granulat de laitier. Toutefois, la limite admissible de déformations longitudinales selon la recommandation FD P 18-456 n'est pas dépassée. Après 28 jours, la cinétique d'élongation des éprouvettes est la même quel que soit le type de béton. Les différences dimensionnelles observées s'expliquent donc par la limitation (suppression) du retrait endogène pour les bétons EAF (AOD). Celui-ci a pu être compensé par des phénomènes de gonflement. Les analyses DRX et MEB ont montré que ces gonflements ne proviennent ni de phénomènes d'alcali-réaction ni de formation d'ettringite. On peut donc penser qu'ils sont provoqués par l'hydratation des petites quantités de chaux libre et de MgO libre présents notamment dans les granulats AOD stabilisé. Toutefois, les analyses DRX effectuées après maturation sous l'eau pendant 365 jours ne détectent ni la présence de $Mg(OH)_2$ ni de $Ca(OH)_2$,

les quantités formées n'étant probablement pas suffisantes. Les observations MEB ne montrent pas de fissurations de granulats de laitier EAF inox et AOD stabilisé qui pourraient résulter de potentielles réactions expansives. La pâte ne semble pas plus endommagée autour des granulats AOD qu'autour des autres granulats. On peut supposer que l'expansion s'est produite dans les premiers jours suite à la prise du béton, quand celui-ci n'a pas atteint sa pleine rigidité. Les bonnes propriétés mécaniques des bétons de laitiers AOD tendent à confirmer cette hypothèse.

Les bétons réalisés avec les granulats EAF ou AOD présentent de bonnes caractéristiques mécaniques. Ils présentent l'originalité d'être à la fois plus denses et moins conducteurs que les bétons de granulats silico-calcaires. Les plus fortes porosités et perméabilités de ces bétons pourraient être réduites par une meilleure adaptation du squelette granulaire. Il est intéressant de noter que les bétons de granulats AOD conservés sous l'eau ne présentent pas de retrait à 28 jours. Ce chapitre a ainsi permis de révéler une nouvelle catégorie de bétons possédant des propriétés spécifiques.

Conclusion générale

Les laitiers issus de l'élaboration d'aciers inoxydables regroupent principalement le laitier EAF inox et le laitier AOD. Ces deux types de laitier ont des compositions minéralogiques différentes justifiant leurs différents aspects : blocs solides pour le laitier EAF et aspect pulvérulent pour le laitier AOD s'il n'est pas traité avant sa solidification. Le laitier AOD est stabilisé industriellement et rendu granuleux avec une grande stabilité temporelle. Cette étude porte sur la valorisation de laitiers EAF inox et AOD stabilisé comme granulats dans le béton. Le travail répond à deux objectifs. Le premier est consacré à la détermination et à l'analyse des caractéristiques des granulats de laitiers étudiés. A cette étape, une étude de conformité à la norme 12620 « granulats pour béton » ainsi qu'une étude minéralogique de ces granulats de laitiers sont aussi effectuées. L'étude minéralogique a permis d'évaluer les éventuels risques d'instabilité des granulats au sein d'une matrice cimentaire. Le deuxième objectif est relatif à l'étude des caractéristiques thermo-physiques et mécaniques, aux indicateurs de durabilité et à la stabilité volumique des bétons fabriqués avec ces granulats de laitiers.

Les granulats de laitiers EAF inox et AOD stabilisé présentent des caractéristiques physiques, mécaniques et chimiques similaires. Les granulats de laitiers EAF inox et AOD stabilisé ont montré une surface rugueuse et un aspect compact ou caverneux selon les grains. Ces caractéristiques expliquent en partie les différentes porosités et absorption d'eau de ces granulats de laitiers qui se révèlent plus élevées que celles des granulats silico-calcaires. Les granulats de laitiers EAF inox et AOD stabilisé présentent également des densités supérieures à celles des granulats silico-calcaires et une bonne résistance à la fragmentation (coefficient de Los Angeles inférieur à 25). La particularité des granulats de laitiers EAF inox et AOD stabilisé est d'être à la fois plus denses mais paradoxalement plus poreux qu'un granulats silico-calcaire. Ceci est lié à la présence d'oxydes métalliques dans la phase solide et d'une surface plus alvéolée.

Pour les caractéristiques chimiques des granulats de laitier EAF inox et AOD stabilisé, les teneurs maximales en soufre total et en sulfates solubles recommandées par la norme EN 12620 pour une utilisation dans le béton ne sont pas dépassées. Ces teneurs limiteront les risques de formation d'ettringite et de gonflement du béton lié aux sulfates. La faible teneur des granulats de laitiers EAF inox et AOD stabilisé en

sels de chlorure solubles dans l'eau limitera les risques d'efflorescence et d'endommagement liés à la corrosion des aciers de renforcement. L'étude minéralogique a montré que les granulats de laitier EAF sont principalement composés d'akermanite, de cuspidine, de merwinite. On y distingue aussi des phases minoritaires comme la rankinite, la perovskite et les spinelles de Chrome. Les granulats de laitier AOD stabilisé contiennent comme phase majoritaire le silicate bicalcique bêta et comme phases minoritaires la fluorite et l'oxyde de magnésium (périclase). La recherche d'éventuelles phases minérales qui, en s'hydratant, pourraient engendrer des réactions expansives a montré que la chaux (CaO) libre, déterminée par analyse chimique en très faibles quantités, n'est observée ni par analyse DRX ni au MEB-EDS dans les granulats de laitiers EAF inox et AOD stabilisé. L'oxyde de magnésium (MgO) libre n'est observé qu'en proportion minoritaire dans les granulats de laitier AOD. Absent dans les granulats de laitier EAF inox, le silicate bicalcique bêta est la principale phase minérale des granulats de laitier AOD stabilisé, mais sa forme instable (γ -Ca₂SiO₄) n'est pas détectée par DRX. Cela est lié au bon traitement de stabilisation. La détermination d'éventuel silicate bicalcique instable est aussi réalisée sous lampe UV comme indiquée dans la norme EN 1744-1. Les résultats de cette étude ont cependant montré que d'autres phases minérales présentes dans les laitiers inox présentaient le même type de fluorescence que celui sensé identifier le silicate bicalcique instable. L'utilisation de cet essai pourrait conduire à éliminer des granulats de laitiers qui ne présenteraient aucun risque d'instabilité. L'utilisation couplée de lampes aux UV courts et longs a permis de mettre en évidence la diversité minéralogique des granulats de laitiers au sein d'un échantillonnage plus vaste que ne le permet les techniques traditionnelles d'analyse (DRX, MEB-EDS, etc). Cette approche a favorisé un échantillonnage des granulats plus représentatif que celui des analyses minéralogiques et chimiques usuelles.

Par leurs caractéristiques géométriques, physiques, mécaniques et chimiques, les granulats de laitiers issus de l'élaboration d'aciers inoxydables satisfont aux critères de la norme EN 12620 « granulats pour béton » vérifiés dans cette étude. L'étude chimique et minéralogique a montré de très faibles teneurs en CaO libre pour les deux catégories de laitier et la présence de MgO libre pour le laitier AOD stabilisé en très faible proportion.

Dans cette étude, les bétons de granulats de laitiers EAF inox et AOD stabilisé sont réalisés en substituant, dans des proportions de 50% et 100%, les gravillons

silico-calcaires d'un béton de référence par des gravillons de laitier EAF inox ou des gravillons de laitier AOD stabilisé. Un mélange de gravillons de laitier EAF inox (40 %) et de gravillons de laitier AOD stabilisé (60%) représentatif de la production d'Ugitech est aussi testé. Au total, sept formulations de béton à hautes performances (BHP) et trois formulations de béton ordinaire (BO) ont été réalisées.

L'utilisation des granulats de laitiers issus de l'élaboration d'aciers inoxydables en remplacement des granulats silico-calcaires, influence légèrement les propriétés des bétons. A l'état frais, pour les BHP comme pour les BO, l'affaissement des bétons décroît et leur pourcentage d'air occlus augmente avec la proportion de gravillons de laitier EAF inox et AOD stabilisé utilisés. La vibration étant la même pour tous les bétons, ces résultats pourraient être expliqués par la forme concassée des granulats de laitier et semi concassée des granulats silico-calcaires ou par la plus forte porosité inter-granulaire des gravillons de laitier. A l'état durci, les bétons de granulats de laitiers EAF inox et AOD stabilisé ont des densités légèrement supérieures à celles des bétons fabriqués exclusivement avec des granulats naturels silico-calcaires. Cette augmentation de densité s'accompagne d'une amélioration de la résistance à la compression (7 à 10 %), de la résistance à la traction (3 % environ) et du module d'Young (10 à 20%). Les propriétés physiques et mécaniques et la plus forte rigidité des granulats de laitiers EAF inox et AOD stabilisé expliquent ces bonnes propriétés mécaniques des bétons de granulats de laitiers issus de l'élaboration d'aciers inoxydables. Leur forme concassée et leur surface rugueuse et poreuse peuvent favoriser une meilleure interaction entre les granulats de laitier et la matrice cimentaire et aussi améliorer la résistance des bétons. Il n'y a pas de différences significatives entre les résistances mécaniques (compression et traction) des bétons de granulats de laitier EAF inox et ceux fabriqués avec les granulats de laitier AOD stabilisé. Toutefois pour la rigidité des bétons, l'augmentation due à l'utilisation des granulats de laitier AOD stabilisé est deux fois plus élevée que celle due à l'utilisation des granulats EAF inox (20 % contre 10 %). Ceci s'explique par le fait que les granulats de laitier AOD stabilisé sont plus résistants ($LA = 16$) et plus rigides ($E = 71$ GPa) que les granulats de laitier EAF inox ($LA = 23$, $E = 66$ MPa). Les mêmes tendances se retrouvent sur les deux catégories de béton, ordinaire et à hautes performances. En ce qui concerne les propriétés thermiques, l'utilisation des granulats de laitiers EAF inox et AOD stabilisé diminue légèrement la conductivité thermique et la diffusivité des bétons.

La durabilité des bétons de granulats de laitiers EAF inox et AOD stabilisé est analysée dans cette étude en considérant l'évolution dans le temps des résistances mécaniques et par la mesure d'indicateurs de durabilité comme la porosité à l'eau et la perméabilité aux gaz. Pour confirmer ou non la présence de réactions expansives dues à l'utilisation des granulats de laitiers EAF inox et AOD stabilisé, la stabilité dimensionnelle des bétons est étudiée sur 365 jours.

L'amélioration dans le temps des résistances à la compression et des modules d'Young indiquent qu'il n'y a pas de chute de résistances mécaniques suite à d'éventuelles réactions chimiques entre les granulats de laitiers issus de l'élaboration d'aciers inox et la matrice cimentaire. La porosité accessible à l'eau et la perméabilité aux gaz augmentent avec le pourcentage de granulats de laitiers EAF inox et AOD stabilisé contenus dans le béton. Cette porosité et cette perméabilité, ne contre-indiquent pas une utilisation de ces bétons pour des classes d'environnement courantes, et pourraient toutefois être améliorées par l'optimisation de la granulométrie des gravillons de laitiers et par l'ajout de fillers. En ce qui concerne la stabilité dimensionnelle des bétons de granulats de laitiers EAF inox et AOD stabilisé, deux phases sont observées. Premièrement un retrait est observé entre 24 heures et 28 jours pour les bétons de granulats de laitier EAF inox et pour les bétons de granulats silico-calcaires. Ce retrait lié aux réactions chimiques entre l'eau et le ciment n'est pas observé dans les bétons de granulats de laitier AOD stabilisé. Ensuite un gonflement entre 28 jours et 365 jours des bétons de granulats de laitiers EAF inox et AOD stabilisé supérieur à celui des bétons de granulats silico-calcaires est mesuré. Le gonflement des bétons AOD est supérieur à celui des bétons EAF et augmente avec la fraction volumique de granulat de laitier. Toutefois, la limite admissible de déformations longitudinales selon la recommandation FD P 18-456 n'est pas dépassée. Les analyses DRX et MEB ont montré que ces gonflements ne proviennent ni de phénomènes d'alcali-réaction ni de formation d'ettringite. L'absence de retrait pourrait s'expliquer par l'hydratation des petites quantités de chaux libre et de MgO libre présents notamment dans les granulats AOD stabilisé. Les observations MEB ne montrent pas de fissuration de granulats de laitiers EAF inox ou AOD stabilisé qui pourraient résulter de potentielles réactions expansives. On peut donc supposer que l'expansion s'est produite dans les premiers jours suite à la prise du béton, quand celui-ci n'a pas atteint sa pleine rigidité.

De par les formulations testées et les résultats obtenus, cette étude révèle une nouvelle catégorie de bétons aux propriétés spécifiques : plus denses, légèrement plus

résistants et en même temps plus poreux. Elle apporte également une réponse environnementale à la valorisation durable de coproduits industriels et à la préservation des ressources naturelles.

Plusieurs perspectives peuvent être proposées. La durabilité des bétons de granulats de laitiers EAF inox et AOD stabilisé face aux cycles de gel - dégel, à la diffusion des sels chlorures et à la carbonatation pourrait être étudiée. Une étude du retrait de séchage permettrait de compléter les premiers éléments obtenus sur les éprouvettes immergées dans l'eau et d'évaluer la capacité des granulats AOD stabilisé à compenser ce dernier.

Références

[ABU12] ABU-EISHAH S., EL-DIEB A., BEDIR M., « Performance of concrete mixtures made with electric arc furnace (EAF) steel slag aggregate produced in the Arabian Gulf region », *Construction and Building Materials*, vol. 34, 2012, p. 249-256

[ADEG13a] ADEGOLOYE G, BEAUCOUR A-L., ORTOLA S., NOUMOWE A., « Concretes made of EAF slag and AOD slag aggregates from stainless steel process: mechanical properties and durability » *Construction and Building Materials*, 2013, soumis

[ADEG13b] ADEGOLOYE G, BEAUCOUR A-L., ORTOLA S., NOUMOWE A., « Valorisation en granulats pour béton des laitiers provenant de l'élaboration des aciers inoxydables en filière électrique » *LAITIERS sidérurgiques*, revue 101, 2013, p. 8-17

[ADEG13c] ADEGOLOYE G, BEAUCOUR A-L., ORTOLA S., NOUMOWE A., « Bétons de granulats de laitier d'aciérie de four électrique inox : propriétés mécaniques et facteurs de durabilité », *Actes du 31^{ème} rencontre de l'AUGC*, Cachan, 2013

[ADEG13d] ADEGOLOYE G, BEAUCOUR A-L., ORTOLA S., NOUMOWE A., *Mineralogical characterization of EAF and AOD slags using ultraviolet fluorescence*, Third international slag symposium, Belgium, 2013

[ADEG13e] ADEGOLOYE G, BEAUCOUR A-L., ORTOLA S., NOUMOWE A., *High-strength concrete using EAF and AOD slags as aggregates*, Third international slag symposium, Belgium, 2013

[ARLI07] ARLIGUIE G., HORNAIN H., *Grandeurs associées à la durabilité des bétons*, Presse de l'école nationale des ponts et chaussées, 2007

- [BACIO09] BACIOCCHI R., COSTA G., POLETTINI A., POMI R., « Influence of particle size on the carbonation steel slag for CO₂ storage », *Energy Procedia*, vol. 1, 2009, p. 4859-4866
- [BARO08] BAROGHEL-BOUNY V., CUSSIGH F., ROUGEAU P., « L'approche performantielle de la durabilité des bétons ». In : OLLIVIER J.P., VICHOT A., editors. *La durabilité des bétons*, 2008, p. 281-302.
- [BELH12] BELHADJ E., DILIBERTO C., LECOMTE A., « Characterization and activation of Basic Oxygen Furnace slag », *Cement and Concrete Composites*, vol. 34, 2012, p. 34-40
- [BELH13] BELHADJ E., DILIBERTO C., LECOMTE A., « Properties of hydraulic paste of basic oxygen furnace slag », *Cement and Concrete Composites*, vol. 45, 2014, p. 15-21
- [BESH03] BESHAR H., ALMUSALLAM A.A., MASLEHUDDIN M., « Effect of coarse aggregate quality on the mechanical properties of high strength concrete », *Construction and Building Materials*, vol. 17, 2003, p. 97-103
- [BERN07] BERNARDO G., MARROCCOLI M., NOBILI M., TELESCA A., VALENTI G. L., « The use of oil well-derived drilling waste and electric arc furnace slag as alternative raw materials in clinker production », *Resources Conservation and Recycling*, vol. 52, 2007, p. 95-102
- [BHAT13] BHATTACHARYA A.K., ADITYA D., SAMBASIVA M., « Estimation of operating blast furnace reactor invisible interior surface using Differential Evolution », *Applied Soft Computing*, vol. 13, 2013, p. 2767-2789
- [BOUA07] BOUASKER M., *Etude numérique et expérimentale du retrait endogène au très jeune âge*, Mémoire de thèse, Université de Nantes, 2007
- [CALM13] CALMON J. L., TRISTAO F. A., GIACOMETTI M., MENEGUELLI M., MORATTI M., TEIXEIRA J. E. S. L., « Effects of BOF steel slag and other cementitious materials on the rheological properties of self-compacting cement pastes », *Construction and Building Materials*, vol. 40, 2013, p. 1046-1053
- [CARL02] CARLES-GIBERGUES A., CYR M., « Interpretation of expansion curves of concrete subjected to accelerated alkali-aggregate reaction (AAR) tests », *Cement and Concrete Research*, vol. 32, 2002, p. 691-700

- [EN12620] NORME EUROPEENNE, « Granulats pour bétons », 2008
- [EN206-1] NORME EUROPEENNE, « Béton : spécification, performances, production et conformité », 2012
- [ETXE10] ETXEBERRIA M., PACHECO C., MENESES J.M., BERRIDI I., « Properties of concrete using metallurgical industrial by-products as aggregates », *Construction and Building Materials*, vol. 24, 2010, p. 1594-1600
- [FLUO] www.fluomin.org
- [GONZ14] GONZALEZ-ORTEGA M.A., SEGURA I., CAVALARO S.H.P. TORALLES-CARBONARI B. AGUADO A., ANDRELLO A.C., « Radiological protection and mechanical properties of concretes with EAF steel slags », *Construction and Building Materials*, vol. 51, 2014, p. 432-438
- [GUEZ04] GUEZENNEC A., HUBER J., PATISSON F., SESSIECQ Ph., BIRAT J., ABLITZER D., « Dust formation in electric arc furnace: birth of the particles », *Powder Technology*, vol. 157, 2005, p. 2-11
- [HACE09] BOUKLI HACENE S. M. A., GHOMARI F., SCHOEFS F., KHELIDJ A., « Etude expérimentale et statistique de l'influence de l'affaissement et de l'air occlus sur la résistance à la compression des bétons », *Lebanese Science Journal*, vol. 10, 2009, p. 81-100
- [HUA11] HUAIWEI Z., XIN H., « An overview for the utilization of wastes from stainless steel industries », *Resources Conservation and Recycling*, vol. 55, 2011, p. 745-754
- [KRIS12] KRISKOVA L., PONTIKES Y., CIZER O., MERTENS G., VEULEMANS W., GEYSEN D., JONES P., VANDEWALLE L., VAN BALEN K., BLANPAIN B., « Effect of mechanical activation on the hydraulic properties of stainless steel slags », *Cement and Concrete Research*, vol. 42, 2012, p. 778-788
- [KUBA04] KUBAT C., TASKIN H., ARTIR R., YILMAZ A., « Bofy-fuzzy logic control for the basic oxygen furnace (BOF) », *Robotics and Autonomous Systems*, vol. 49, 2004, p. 193-205
- [MANS04] MANSO J., GONZALEZ J., POLANCO J. « Electric Arc Furnace Slag in Concrete », *Journal of materials in civil engineering*, Nov-Dec 2004, p. 639-645

- [MANS06] MANSO J. M., POLANCO J. A., LOSANEZ M., GONZALES J.J., « Durability of concrete made with EAF slag as aggregate », *Cement and Concrete Composites*, vol 28, 2006, p. 528-534.
- [MASL03] MASLEHUDDIN M., SHARIF M., SHAMEEM M., IBRAHIM M., BARRY M.S. « Comparison of properties of steel slag and crushed limestone aggregate concretes », *Construction and building materials*, vol 17, 2003, p. 105-112
- [MOTZ01] MOTZ H., GEISELER J., « Products of steel slags an opportunity to save natural resources », *Waste Management*, vol. 21, 2001, p. 285-293
- [NGUY13] NGUYEN L. H., *Béton de structure à propriétés d'isolation thermique améliorées : approche expérimentale et modélisation numérique*, Mémoire de thèse, Université de Cergy-Pontoise, 2013
- [PAPA10] PAPAYIANNI I., ANASTASIOU E., « Production of high-strength concrete using high volume of industrial by-products », *Construction and Building Materials*, vol. 24, 2010, p. 1412-1417
- [PELL09] PELLEGRINO C. GADDO V. « Mechanical and durability characteristics of concrete containing EAF slag as aggregate », *Cement and Concrete Composites*, vol. 31, 2009, p. 663-671
- [PELL13] PELLEGRINO C., CAVAGNIS P., FALESCHINI F., BRUNELLI K., « Properties of concretes with Black/Oxidizing Electric Arc Furnace slag aggregate », *Cement and Concrete Composites*, vol. 37, 2013, p. 232-240
- [PERA99] PERA J., AMBROISE J., CHABANET M., « Properties of blast-furnace slags containing high amounts of manganese », *Cement and Concrete Research*, vol. 29, 1999, p. 171-177
- [SHEN04] SHEN H., FORSSBERG E., NORDSTROM U., « Physicochemical and mineralogical properties of stainless steel slag oriented to metal recovery », *Resources Conservation and Recycling*, vol. 40, 2004, p. 245-271
- [SORL12] SORLINI S., SANZENI A., RONDÌ L., « Reuse of steel slag in bituminous paving mixtures », *Journal of Hazardous Materials*, vol. 209-210, 2012, p. 84-91

- [TOSS07] TOSSAVAINEN M., ENGSTROM F., YANG Q., MENAD N., LIDSTROM LARSSON M., BJORKMAN B., « Characteristics of steel slag under different cooling conditions », *Waste management*, vol. 27, 2007, p. 1335-1344.
- [WALI10] WALIGORA J., BULTEEL D., DEGRUGILLIERS P., DAMIDOT D., POTDEVIN J. L., MEASSON M., « Chemical and mineralogical characterizations of LD converter steel slags : A multi-analytical techniques approach », *Materials characterization*, vol. 61, 2010, p. 39-48
- [WANG10a] WANG G, WANG Y., GAO Z., « Use of steel slag as a granular material: Volume expansion prediction and usability criteria », *Journal of Hazardous Materials*, Vol 184, 2010, p. 555-560.
- [WANG10b] WANG G., « Determination of the expansion force of coarse steel slag aggregate », *Construction and Building Materials*, vol. 24, 2010, p. 1961-1966
- [YILD11] YILDIRIM I.Z., PREZZI M., « Chemical, mineralogical, and morphological properties of steel slag », *Advances in Civil engineering*, vol. 27, 2011, 13p
- [ZHAO13] ZHAO H-Q., QI Y-H., SHI Y-L., NA X-Z., FENG H-L., « Mechanism and prevention of disintegration of AOD Stainless steel slag », *Journal of iron and steel research*, Vol. 20(6), 2013, p. 26-30.

ANNEXE

Spectre global et cartographies élémentaires des granulats de laitier AOD stabilisé

Groupe 1 : Granulat de laitier AOD stabilisé brillant orange à l'UV court et à l'UV long

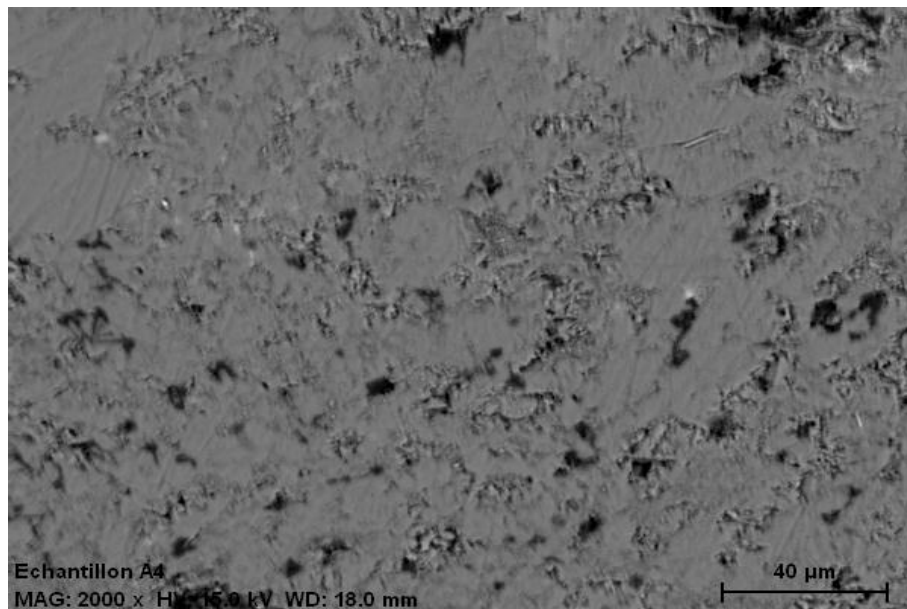


Figure A- 1 : Observation au MEB (Mode BEI) d'une section d'un granulats de laitier AOD stabilisé du groupe 1

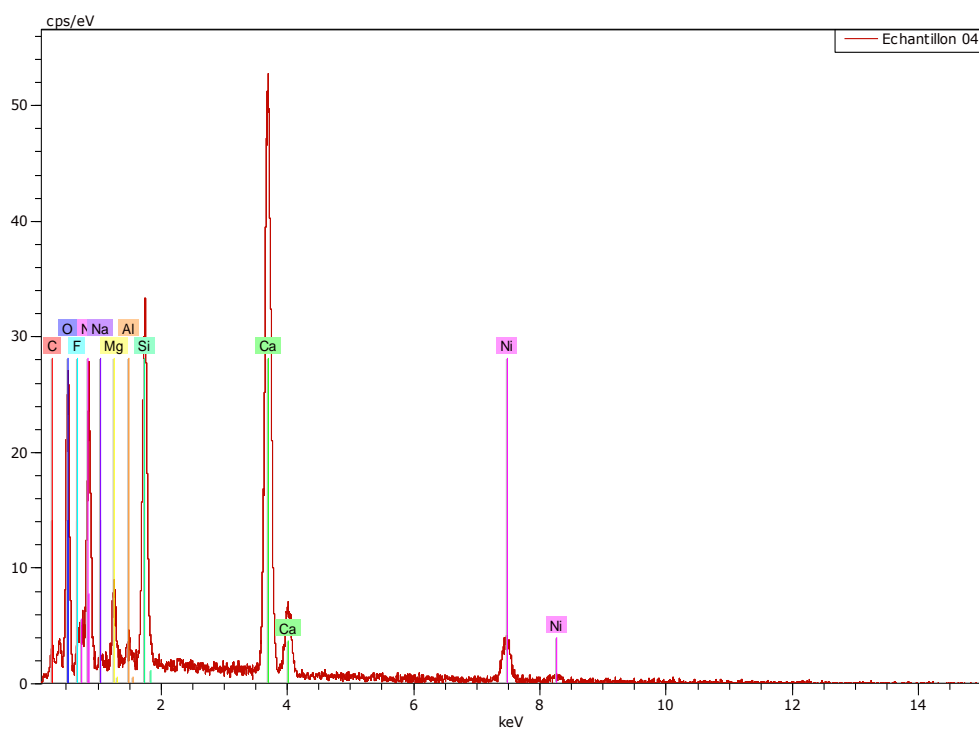


Figure A- 2 : Spectre des éléments chimiques d'un granulat de laitier AOD stabilisé du groupe 1

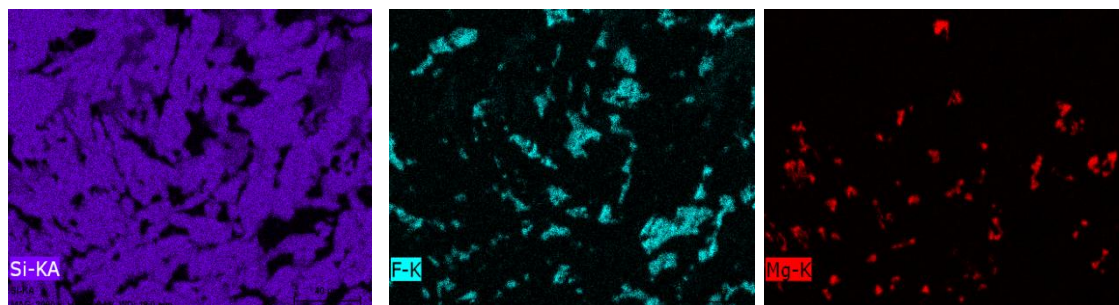


Figure A- 3 : Cartographies des éléments Si, F et Mg sur la section d'un granulat de laitier AOD stabilisé du groupe 1

Groupe 2 : Granulats de laitier AOD stabilisé brillant orange à l'UV court et violet à l'UV long

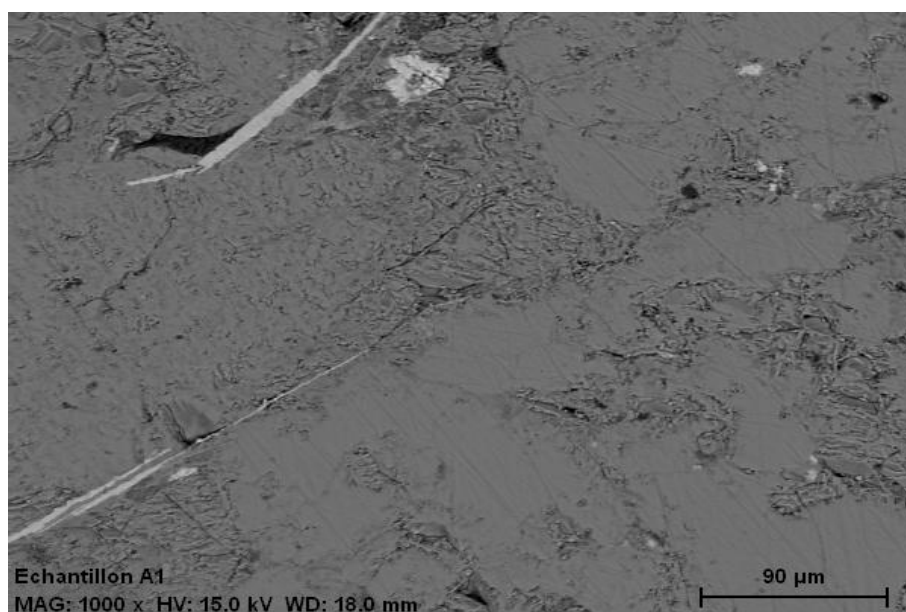


Figure A- 4 : Observation au MEB (Mode BEI) d'une section d'un granulat de laitier AOD stabilisé du groupe 2

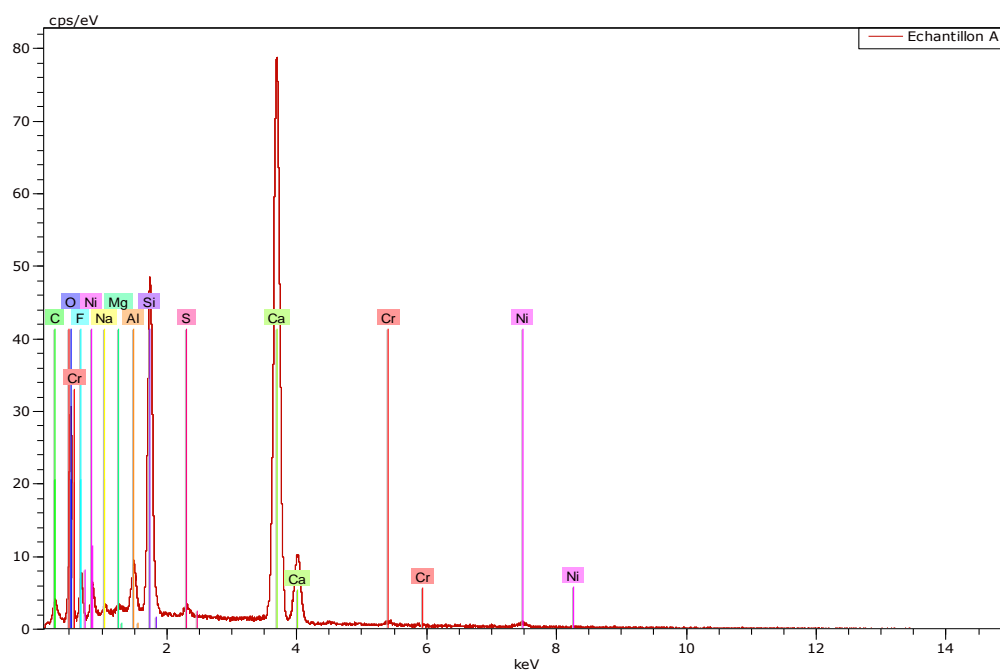


Figure A- 5 : Spectre des éléments chimiques d'un granulat de laitier AOD stabilisé du groupe 2

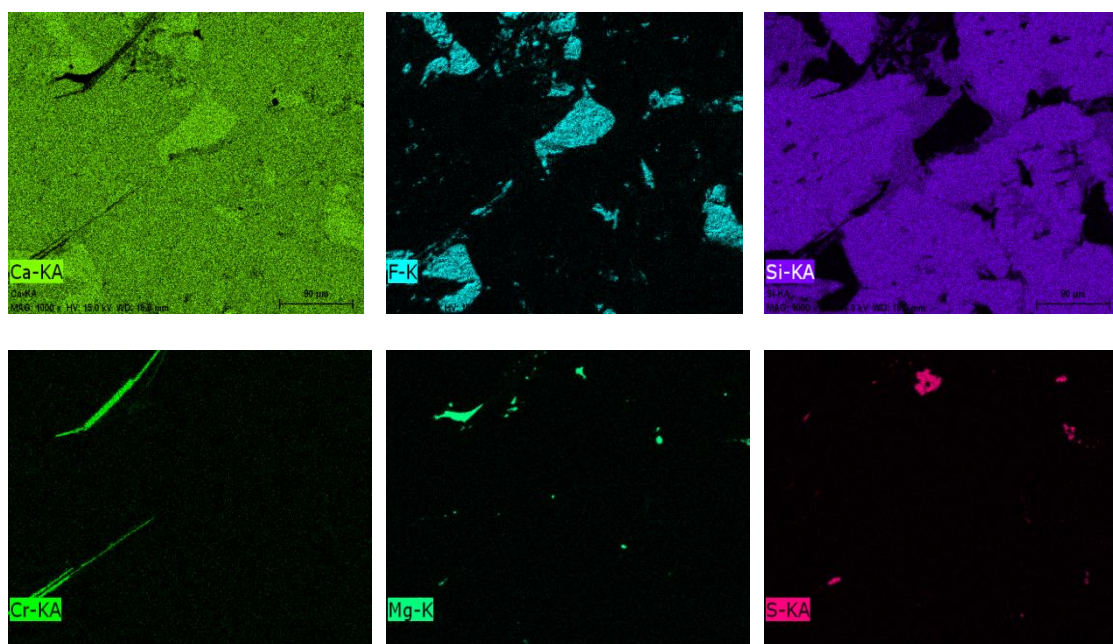


Figure A- 6 : Cartographies des éléments Ca, F, Si, Cr, Mg et S sur la section d'un granulat de laitier AOD stabilisé du groupe 2

Groupe 3 : Granulats de laitier AOD stabilisé brillant bleu à l'UV court et bleu clair à l'UV long

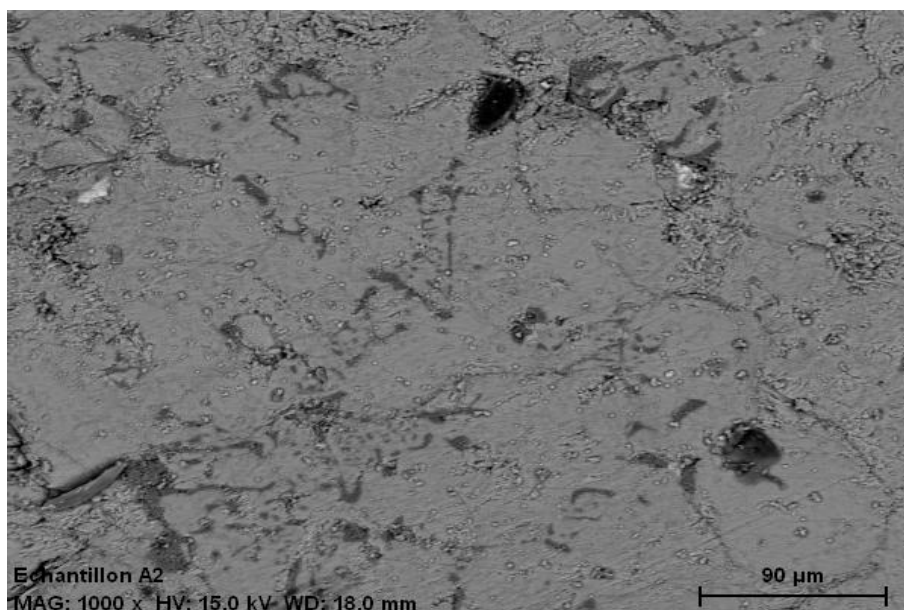


Figure A- 7 : Observation au MEB (Mode BEI) d'une section d'un granulat de laitier AOD stabilisé du groupe 3

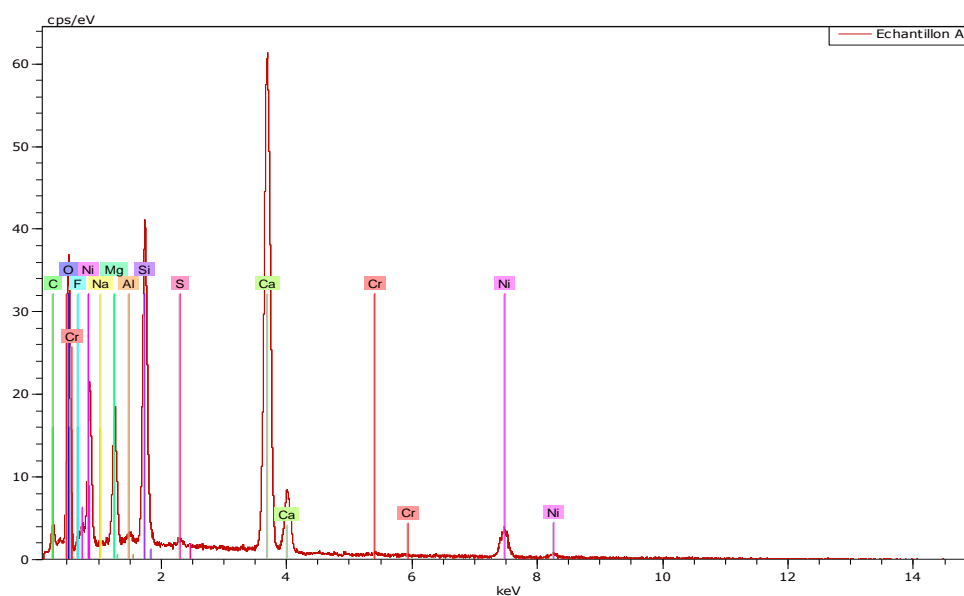


Figure A- 8 : Spectre des éléments chimiques d'un granulat de laitier AOD stabilisé du groupe 3

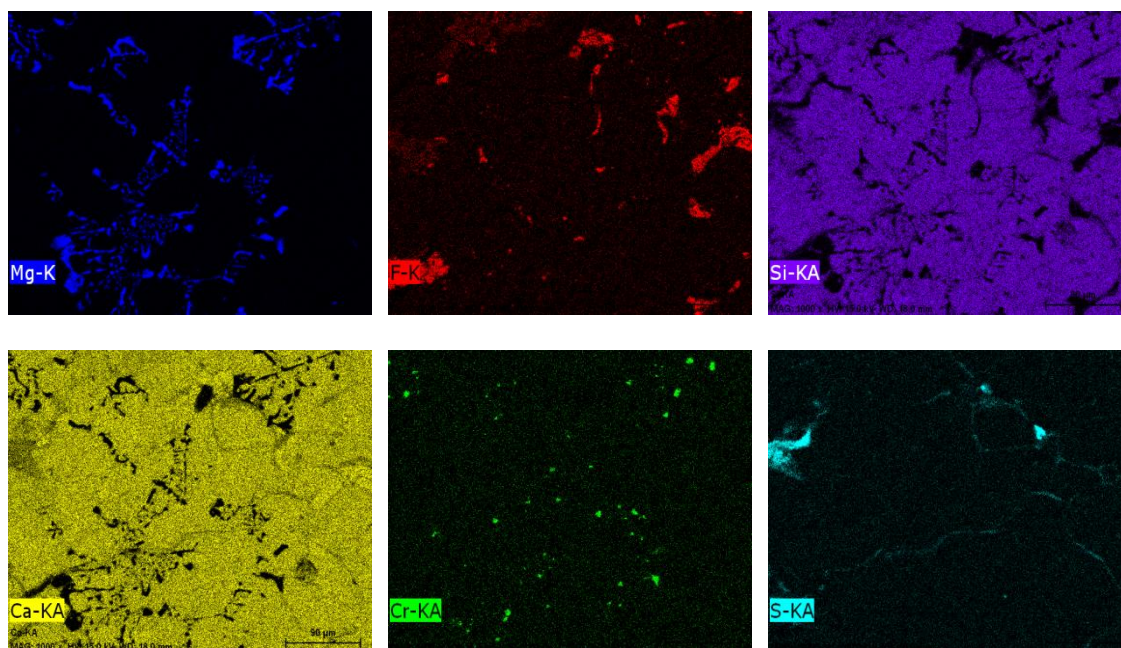


Figure A- 9 : Cartographies des éléments Mg, F, Si, Ca, Cr et S sur la section d'un granulat de laitier AOD stabilisé du groupe 3